

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren, fortgeführt
durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E.
Wiedemann, P. Drude, W. Wien, M. Planck

6. Folge, Band 2

Der ganzen Reihe 437. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN
Marburg/L.

F. MÖGLICH
Berlin

Mit 213 Abbildungen im Text



1 9 4 8

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



Verantwortlich
für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Linden-
berger Weg 74, für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig C1,
Salomonstraße 18 B, für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer
(Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G. m. b. H.),
Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18, Ruf: 42 30 97

Printed in Germany
(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 163 Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446

6. FOLGE, 1948, BAND 2, HEFT 1-2

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren, fortgeführt
durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E.
Wiedemann, P. Drude, W. Wien, M. Planck

Der ganzen Reihe 437. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN
Marburg/L.

F. MÖGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionssechluß am 1. Januar 1948

Inhalt

	Seite
Konrad Weiss, Marburg/Lahn: Das Ultrarot-Absorptionsvermögen einiger Metalle bei Zimmertemperatur und -183° C. (Mit 9 Abbildungen).....	1
Ilse Ackermann, Heidenheim (Brenz): Beobachtungen an dynamischen Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel I. (Mit 29 Abbildungen)	19
Ilse Ackermann, Heidenheim (Brenz): Beobachtungen an dynamischen Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel II. (Mit 16 Abbildungen)	41
Th. Förster, Niedernjessa, Kr. Göttingen: Zwischenmolekulare Energiewandlung und Fluoreszenz. (Mit 3 Abbildungen).....	55
Günther Ludwig und Claus Müller, Göttingen/Bonn: Ein Modell des Kosmos und der Sternentstehung	76
A. Sommerfeld, München: Berichtigungen und Ergänzungen zu der Arbeit: Die frei schwingende Kolbenmembran	85
Kurt Artmann, Hamburg: Berechnung der Seitenversetzung des totalreflektierten Strahles. (Mit 2 Abbildungen).	87
H. Koppe, Göttingen: Die Entartung des Elektronengases durch Paarerzeugung. (Mit 2 Abbildungen).....	103

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, (16) Marburg/L., Mainzer Gasse 33, oder Herrn Prof. Dr. F. Mücklich, (1) Berlin-Buch, Lützenberger Weg 74, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Bezugspreis je Band zu 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 34.—. Porto: Inland RM. 1.20. Preis eines Einzelheftes RM. 5.20, eines Doppelheftes RM. 10.40. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE * BAND 2, HEFT 1-2 * 1948

Das Ultrarot-Absorptionsvermögen einiger Metalle bei Zimmertemperatur und -183°C ¹⁾

Von Konrad Weiss

(Mit 9 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Die „Drudesche Formel“ für das Ultrarot-Absorptionsvermögen von Metallen wird bei Zimmertemperatur und -183°C mit Hilfe eines kalorimetrischen Verfahrens nachgeprüft. Strahler ist ein Auerstrumpf, aus dessen Spektrum zwei geschlossene Bereiche ($2-11\mu$ und $8-18\mu$) herausgefiltert werden. Aus der Temperaturerhöhung bei Bestrahlung bzw. bei elektrischer Ersatzheizung der undurchlässigen Metallprobe (Manganin, Kupfer, Eisen) einerseits, eines schwarzen Körpers unter gleichen Bedingungen andererseits werden absorbierte und zugestrahlte Leistung ermittelt.

Vergleich der Resultate mit der Formel von Drude ergibt für Manganin eine recht gute Übereinstimmung. Cu schließt sich bei Zimmertemperatur den Forderungen der Theorie nicht an; seine Absorption ist im ganzen verwendeten Spektralbereich kleiner als erwartet und anscheinend unabhängig von der Wellenlänge. Auch bei Eisen ist die Absorption des langwelligen Teilbereichs kleiner als gefordert. Bei den reinen Metallen tritt die Änderung der Absorption mit auf -183°C sinkender Temperatur bei weitem nicht in der zu erwartenden Größe auf.

Der Befund an Cu und Fe wird weiterhin verglichen mit einer neueren Darstellung von Mott und Zener. Übereinstimmung in einigen Punkten führt zu der Annahme, daß ein großer Teil der gemessenen Absorption nicht durch Leitungselektronen im ungestörten Gitter, sondern durch einen anderen, wesentlich temperaturunabhängigen Mechanismus vermittelt wird.

Einleitung

Als maßgebend für das Ultrarot-Absorptionsvermögen der Metalle wird i. a. auch heute noch die „Drudesche Formel“

$$A = 36,5 \sqrt{\frac{\rho}{\lambda}} \quad (1)$$

(A = Absorptionsvermögen, ρ = spezif. el. Widerstand in $\Omega\text{ cm}$, λ = Wellenlänge in μ)

angesehen, die von Hagen und Rubens²⁾ für eine Anzahl Metalle bei Zimmer- und höherer Temperatur und für Wellenlängen oberhalb $\lambda = 12\mu$ bestätigt wurde.

¹⁾ Auszug aus einer Marburger Dissertation von 1945.

²⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. Physik (4) 11, 873 (1903).

Elektronentheoretisch gesehen kann sie nur solange gelten, als die mittlere Stoßzeit des absorbierenden Elektrons klein ist gegen die Schwingungsdauer des verwendeten Lichtes³⁾. Man hat also z. B. mit Abweichungen zu rechnen, wenn man die Temperatur des Metalls genügend senkt; solche Abweichungen sind zweifellos vorhanden beim Übergang zur Supraleitung^{4) 5)}. Nachprüfungen von Gl. (1) bei tiefer Temperatur, aber noch normaler Leitfähigkeit, existieren wohl noch nicht. Versuche in dieser Richtung wurden durchgeführt; dabei ergaben auch die Vergleichsmessungen bei Zimmertemperatur z. T. erhebliche Abweichungen von bisher Bekanntem.

Erster Teil: Grundlagen der Versuche

1. Verfahren

Da das Reflexionsvermögen der Metalle im Ultrarot nahezu = 1 ist und auch durch erhebliche Änderungen der Absorption nur wenig beeinflusst wird, ist es vorteilhaft, das Absorptionsvermögen ohne Umweg zu ermitteln. Allerdings erfordert eine direkte Absorptionsbestimmung große zugestrahlte Leistung und damit Verzicht auf Verwendung schmalen Spektralbereiche. Die (undurchlässige) Metallprobe wurde einerseits bestrahlt, andererseits elektrisch mit meßbarer Leistung unter sonst gleichen Umständen geheizt. Vergleich der Temperaturerhöhung in beiden Fällen ergab die bei Bestrahlung absorbierte Leistung. Anwendung des gleichen Verfahrens auf einen schwarzen Körper (als Empfänger) am Ort der Probe ergab die zugestrahlte Leistung.

2. Versuchsanordnung

a) Strahlengang (Abb. 1)

Nach Ausschwenken der wassergekühlten Klappe I tritt die Strahlung des Auerstrumpfes A durch ein Rußfilter, bei einem Teil der Messungen noch durch eine Flußspatplatte (3 mm Dicke), dann durch ein Steinsalzfenster in den evakuierten Meßraum. Das Rußfilter (Rußschicht zwischen zwei Steinsalzplatten) und die Flußspatplatte werden durch eine wasserdurchflossene Blende, der sie beiderseits anliegen, gekühlt. Das Kühlwasser für Klappe I und Blende wird auf Zimmertemperatur gehalten.

Die eintretende Strahlung wird durch ein Kupferrohr Cu (\varnothing innen 11 mm, außen 12 mm, Länge 45 cm) der horizontal aufgehängten Probe zugeleitet. Cu steht über die Kupferplatte G in gutem Wärmekontakt mit dem umgebenden Bade, welches auch die Temperatur der Probe bestimmt, so daß seine Eigenstrahlung nicht störend ins Gewicht fällt. An seinem unteren Ende befindet sich Klappe II, die ebenfalls Probentemperatur hat und in Meßpausen Strahlung wärmerer Umgebungsgebiete abfängt.

Das Zeichen S deutet einen einschwenkbaren Ni-Spiegel an, der einen Teil der Strahlung zur Intensitätskontrolle einer Thermosäule zuwirft. Die Säule wurde 40 cm vom Auerstrumpf entfernt aufgestellt und durch Blenden gegen Erwärmung geschützt.

³⁾ N. F. Mott u. N. Jones, *Properties of Metals and Alloys*. Oxford 1936.

⁴⁾ I. G. Daunt, T. C. Keeley, K. Mendelssohn, *Philos. Mag.* **23**, 264 (1937).

⁵⁾ E. Hirschlaff, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **33**, 140 (1937).

⁶⁾ R. Hilsch, *Physik. Z.* **40**, 592 (1939).

b) Mechanischer Aufbau (Abb. 1, 2)

Das Rohr *Cu* ist in eine Mittelbohrung der kupfernen Grundplatte *G* stramm eingepaßt. Es wird koaxial umhüllt von dem Neusilberrohr *Ns* (\varnothing innen 16 mm, Wandstärke stückweise 1/2 und 1/4 mm). *Ns* und der gläserne Apparatkopf sind durch einen fettgedichteten Schliff verbunden. Ein Zweig des Kopfes führt zur Pumpe; der andere enthält ein Eisengewicht, das, magnetisch bewegt, über

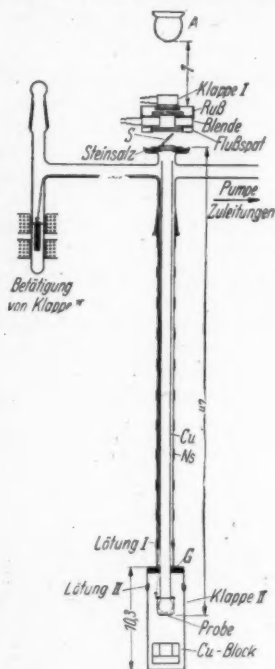


Abb. 1.

Versuchsanordnung schematisch

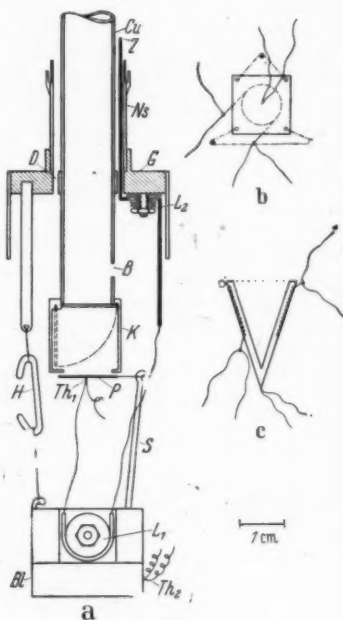


Abb. 2.

Probe und Umgebung

einen Fadenzug Klappe II betätigt. Der untere Teil der Anordnung einschließlich *Cu* läßt sich bei Lötung I abtrennen; bei Lötung II wird eine Verschlussklappe angebracht. Beide Stellen werden mit Woodmetall gelötet.

c) Temperaturbäder

Während einer Messung ist die Anordnung bis mindestens zur Lötung I in ein Bad getaucht (Wasser oder fl. O_2). Probe und Kappenwand stehen durch Strahlung noch in Wechselwirkung, so daß besonders vom Wasserbad hohe Temperaturkonstanz gefordert wurde. Schwache Erwärmungen mußten zeitweise durch Auflegen feuchten Fließpapiers verhindert werden.

Das Sauerstoffbad war etwa alle 16 Stunden nachzufüllen. Die Füllhöhe hatte keinen Einfluß auf die Messungen. Die Temperatur wich niemals erheblich von -183° ab.

d) Pumpe

Evakuiert wurde mit einer zweistufigen Hg-Diffusionspumpe. Ein McLeod (300 cm³) zeigte stets Klebevakuum mit einer hängenden Säule von 15–30 mm Länge. Die beiden hintereinanderliegenden Kühlfallen waren ständig mit fl. Luft beschickt. Die der Apparatur nähere Falle blieb ohne Hg-Beschlag.

3. Vorbehandlung der Probe

a) Politur

Die plattenförmige Probe wird auf wenige Zehntelmillimeter Dicke abgedreht, auf 15 × 15 mm Fläche zugeschnitten, vorgeschliffen und mit Polierrot poliert. Das Polierrot wird mit destilliertem Wasser sorgfältig entfernt. Es war vorteilhaft, noch Sidol ohne Reibung einwirken zu lassen und anschließend mit Wasser abzuspritzen. Zum Abschluß trockenes Polieren mit Sämschleder und Zuschneiden auf 13 × 13 mm.

b) Heizvorrichtung (Abb. 2b)

Zur elektrischen Ersatzheizung [s. Gl. (1)] wird auf dem Probenrücken eine Spirale aus lackisoliertem 0,05 mm-Manganindraht angebracht. Dazu werden Probe, Spirale und ein dünnes Blech aus Woodmetall zwischen zwei Glasplatten leicht zusammengedrückt und bis zum Schmelzen des Woodmetalls erwärmt. Heizwiderstand: 40 Ω . An die seitlich austretenden Drahtenden werden nahe dem Rand Stromzuführungen aus 0,05-mm-Kupferdraht gelötet; die Enden selbst dienen als Potentialsonden. Die Probe erhält auf der Rückseite noch ein Thermoelement Th_1 (Manganin-Konstantan) und an den Ecken Bohrungen für die Aufhängung. Fertig wiegt sie 400–600 mg.

4. Einbau

Die Probe P wird mit Seidenfäden an drei auf einem Kupferblock Bl (Abb. 2) befestigten Stützen S aufgespannt. Dieser Block (80 g) dient vor allem als Träger der Nebenlötstellen von Th_1 ; außerdem werden sämtliche Zuleitungen zunächst an Bl , dann erst an die Probe geführt. Temperaturschwankungen des Bades erfordern diese Anordnung. Bl wird vor den Versuchen durch Einlassen von H_2 auf Badtemperatur gebracht und behält sie nach dem Evakuieren bei; er hat ein eigenes Thermoelement Th_2 mit Nebenlötstellen an G . Von den sechs (elektrisch, aber nicht thermisch gegen Bl isolierten) Anschlüssen wie von den drei Stützen S ist in Abb. 2 nur je ein Exemplar wiedergegeben.

Sind alle Verbindungen gelötet, so wird die Probe noch ein letztes Mal mit Sidol bedeckt, gründlich abgespült und trockenpoliert. Bis zum Auspumpen der Apparatur vergehen nun noch 1,5 Stunden.

Block samt Probe wird durch drei Glashaken mit Drahtverbindung an G aufgehängt. Justierung ist durch Biegen der Drahtstücke möglich. Der Klappenkasten K hat unten eine kreisförmige Öffnung von 11 mm \varnothing ; bei fertiger Justierung hängt die Probe zentrisch und in 1 mm Abstand darunter.

Acht Anschlüsse (Stromzuführung, Potentialsonden, Thermoelemente Th_1 und Th_2) sind — wieder elektrisch isoliert — an G zu legen, bis auf Th_2 alle aus Kupfer. Von G führen Kupferdrähte durch acht Durchlässe D in den Raum zwischen Cu und Ns . Einen neunten Durchlaß benötigt der Klappenfaden. Eine Bohrung B von 3 mm \varnothing im unteren Teil von Cu erleichtert das Auspumpen.

Die fertig montierte Teilanordnung wird nun bei Z (Abb. 2) mit den Zuleitungen verbunden, mit dem Apparaturrest (Abb. 1) bei Lötung I verlötet, bei II verschlossen und sofort evakuiert. Die Lage des Kupferrohres wird durch drei (nicht eingezeichnete) Glasstiftchen in Höhe des Schliffes fixiert. Die Zuleitungen werden nach rechts (Abb. 1) und später nach außen geführt.

5. Der schwarze Körper (SK; vgl. 1)

Da die Öffnung des SK vorgeschrieben ist (13 mm \varnothing), wäre die Verwendung eines Hohlraumstrahlers üblicher Form entweder mit zu hoher Wärmekapazität oder, bei dünner Wandung, mit schlechtem Temperaturausgleich verbunden gewesen. Es wurde statt dessen ein Hohlkonus aus Kupfer (Abb. 2c) gewählt (Wandstärke 1,2 mm, Höhe 24 mm, Masse 5 g). Der lackisierte Heizdraht wird auf der Außenwand in ein Gewinde versenkt und völlig mit Woodmetall bedeckt. Die Spitze erhält ein Thermoelement. Heizwiderstand: 120 Ω .

Die Innenwand ist geschwärzt mit einer Mischung aus Ruß und Wasserglas nach Rubens und Hoffmann⁷⁾. Die Schwärze des SK wurde geprüft durch Vergleich seines Emissionsvermögens mit dem eines „strengen“ Hohlraumstrahlers (Öffnung klein gegen Innendurchmesser). Die Wandungen beider Körper wurden mit Wasserdampf auf 100°C geheizt und die Intensitäten der austretenden Strahlung mit der Thermosäule in identischer Anordnung gemessen. Ein Unterschied war nicht festzustellen⁸⁾. Abb. 3 zeigt den angeschlossenen SK; wegen anfangs zu langsamer Abkühlung ist er auch außen geschwärzt.

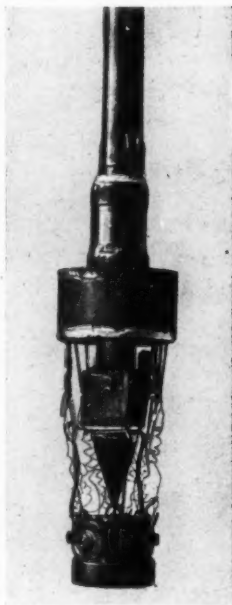


Abb. 3. Apparatur mit schwarzem Körper.

6. Äußere elektrische Anordnung

Alle Spannungen wurden kompensiert; bei Temperaturmessungen wurden 10⁻⁸ V abgeschätzt, bei Messungen mit Kupferprobe sogar am Kompensationsapparat eingestellt. Anzeigeelement war ein Siemens-Supergalvanometer (Spannungsspule) mit einer Schwingungsdauer von 7 sec.

Die Stärke des Heizstroms wurde gemessen durch Spannungsabgriff an einem Manganinwiderstand, der in den zwei Jahren der Versuche konstant blieb. Die Heizspannung war zur direkten Messung zu groß; sie wurde deshalb geteilt und die Stromstärke entsprechend korrigiert.

Zwischen Stromzuführung und Probenrand liegen 1–2 mm Manganindraht; von der hier entwickelten Wärme wurde angenommen, daß sie zur Hälfte der Probe zufließt. Die gemessene Heizleistung wurde entsprechend vermindert. Die in den Stromzuführungen selbst entwickelte Wärme ist den Drahtdimensionen nach etwa halb so groß und wurde im Austausch gegen die Strahlungsverluste an den Drahtoberflächen vernachlässigt.

⁷⁾ H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922. S. 431.

⁸⁾ Einzelheiten s. Original-Dissertation.

7. Eigenschaften der verwendeten Strahlung

a) Strahler

Strahler ist ein Auerstrumpf (Einbaubrenner der Auergesellschaft). Der Gasdruck wird auf etwa 60 mm Wassersäule gehalten. Im Laufe von Tagen mit der Thermosäule beobachtete langsame Schwankungen der Intensität um einige %, vermutlich auf Änderungen der Gasqualität zurückzuführen, wurden bei den Versuchen durch Verstellen des Gasdrucks ausgeglichen. Ein Abzug über dem Brenner beseitigt Verbrennungsgase.

b) Spektralgebiete

Das Spektrum ist nach großen λ begrenzt durch 9,3 mm Steinsalz (Rußfilter + Fenster). Die Durchlässigkeit dieser Schicht ist bei 17μ etwa 50% und fällt

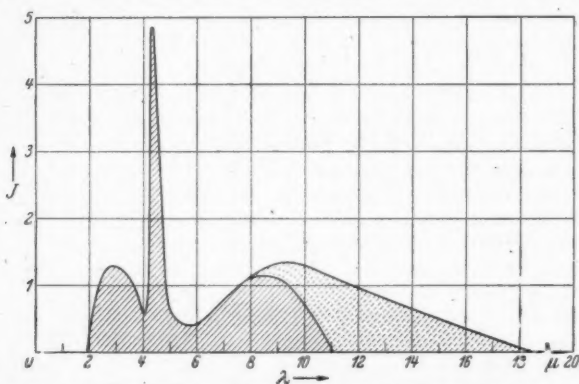


Abb. 4. Intensitätsverteilung $J(\lambda)$ der gefilterten Strahlung, in willkürlichen Einheiten von J (Schätzung)

dann schnell auf Null (Kohlrausch, Tabellenanhang, oder⁹⁾). Die untere Grenze ist durch das Rußfilter bestimmt. Eine in den Strahlengang eingefügte 8,3 mm dicke Quarzplatte verschluckte etwa 90% der vom Rußfilter durchgelassenen Intensität. Demnach liegen, in Rücksicht auf Reflexionsverluste, etwa 12% unter $3,6 \mu$ ⁹⁾.

Befindet sich die einschwenkbare Flußpatplatte im Strahlengang, so wird mit einem Bereich unter 11μ gemessen (Durchlässigkeit bei 10μ 50%). Differenzbildung gegen Versuche mit dem Gesamtgebiet führt zu Aussagen über die Wirkung des vom Flußpat verschluckten langwelligen Teilspektrums.

Die Intensitätsverteilung (Abb. 4) konnte leider nicht mehr gemessen, sondern nur geschätzt werden. Die Schätzung stützt sich auf folgende Grundlagen:

1. Die Intensitätsverteilung der ungefilterten Auerstrahlung nach Rubens¹⁰⁾.
2. Die spektrale Durchlässigkeit von Steinsalz und Flußpat nach⁹⁾ bzw. Kohlrausch, Tabellenanhang, umgerechnet auf die vorliegenden Filterdicken.

⁹⁾ C. Schäfer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930.

¹⁰⁾ H. Rubens, Ann. Physik (4) 18, 735 (1905).

3. Die später (Tab. 1) mitgeteilten relativen Teilintensitäten. Die von Flußspat durchgelassene Leistung beträgt 63%, die verschluckte 37% der Gesamtstrahlung.
4. Aus⁹⁾ entnommene Angaben über die spektrale Durchlässigkeit eines Rußfilters von 1,8 mg Ruß/10 cm². Punkt 3 schreibt für die Teilflächen in Abb. 4 das Verhältnis 63:37 (schraffiert zu gestrichelt) vor. Filtriert man das von Rubens gemessene Spektrum rechnerisch durch das angegebene Filter, so ergibt sich ein anderes Verhältnis. Durch Probieren erhält man die richtige Verteilung mit einem Filter von der Dicke 1,25 mg Ruß pro 10 cm², die deshalb als die wahre angenommen wurde. Die neuen Durchlässigkeiten sind dabei berechnet nach

$$D_{1,25} = (D_{1,8})^{0,7} \text{ (wegen } 1,25/1,8 = 0,7).$$

5. Die erwähnte Absorptionsbestimmung von Quarz, nach der 12% unterhalb 3,6 μ liegen. In Abb. 4 wurde das Gebiet von 2—4 μ bis zur Erfüllung dieser Bedingung etwas überhöht. Das ist berechtigt, da die Strahlung der rotglühenden Brennerdüse mit Maximum bei etwa 3 μ bei Rubens nicht mitgemessen wurde.

Beim Differenzschluß auf Ergebnisse im langwelligen Gebiet ist zu beachten, daß der schraffierte Bereich (Abb. 4) den Flußspat nur bis auf Reflexionsverluste durchsetzt. Vor der Differenzbildung sind also der gemessenen kurzwelligen Intensität die Verluste rechnerisch wieder hinzuzufügen durch Multiplikation mit einem Faktor $1 + v$. Der Verlust v wurde halbempirisch wie folgt ermittelt:

Befand sich an Stelle des Rußfilters die erwähnte 8,3 mm-Quarzplatte im Strahlengang, so gingen durch Einschalten des Flußspats 7,4% der vom Quarz durchgelassenen Intensität verloren (Mittel aus 5 Messungen mit der Thermosäule.) Aus dem Brechungsindex von Flußspat (Kohlrausch, Tabellenanhang) ergibt sich für $\lambda = 0,5$ bis 3,6 μ nach der Fresnelschen Formel ein mittleres Reflexionsvermögen von etwa 3% für eine Fläche. Der Unterschied gegen den gemessenen Verlust, 1,4%, wird also auf Einschlüsse zurückzuführen und von der Wellenlänge unabhängig sein. Nimmt man für das Gebiet von 2 bis 10 μ , gestützt auf die aus den Brechungsindices berechneten Werte, ein mittleres Refl.-verm. von 5% für beide Flächen an, so ergibt sich ein Gesamtverlust von 6,4%, oder, auf die durchgelassene Strahlung bezogen und abgerundet, $v = 0,07$.

Zweiter Teil: Messungen

1. Ausführung der Einzelbeobachtung

a) Zimmertemperatur

Kurz vor Beginn der Beobachtung, d. h. sobald die Probe mit ihrer Umgebung im Temperaturgleichgewicht steht, wird mit Hilfe des Spiegels *S* (Abb. 1) und der Thermosäule die Intensität der gefilterten Auerstrahlung bestimmt. Öffnen der Klappen I und II leitet die Bestrahlung ein. Bei Heizmessungen wird lediglich Klappe II geöffnet, gleichzeitig mit dem Einschalten der Heizung. „Falsche“ Strahlung und solche wärmerer Umgebungsgebiete, im Folgenden als „Nullstrahlung“ bezeichnet, werden also ebenso zugelassen wie bei Bestrahlung; der Auerstrumpf brennt weiter.

Sobald Klappe II geöffnet ist, tritt an Th_1 ohne merkliche Verzögerung eine steigende Spannung auf, die laufend kompensiert und alle 30 sec abgelesen wird. Nach 6 min werden die Klappen wieder geschlossen, bei Strahlungsversuchen die

Intensität nochmals kontrolliert, bei Heizmessungen die Leistung bestimmt. Die Metallproben sind nach 20, der SK nach 40 min für den nächsten Versuch bereit.

b) -183°C

Vor Sauerstoffmessungen wird der Block *Bl* durch Einlassen von 0,1 Torr H_2 in 1,5 h auf Badtemperatur gebracht. Nach dem Abpumpen vergehen noch einige weitere Stunden bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts. Bei Versuchen am *SK* wird auch nach jeder Einzelbeobachtung $2 \cdot 10^{-2}$ Torr H_2 eingelassen,

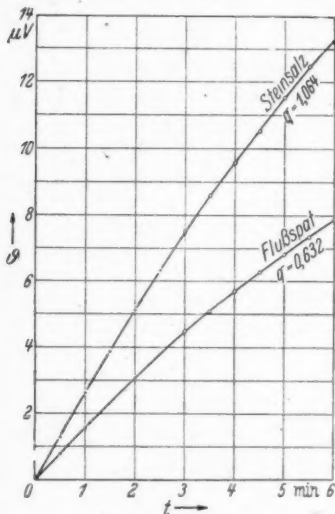


Abb. 5. Heizung.

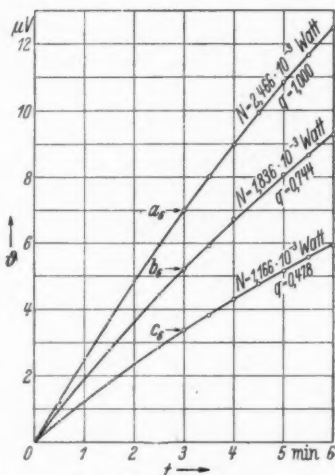


Abb. 6. Bestrahlung.

Meßreihe am schwarzen Körper bei Zimmertemperatur

um die Meßpausen wenigstens auf 6 h zu verringern. Der Wasserstoff wird nach Entnahme aus der Bombe über P_2O_5 aufbewahrt, möglichst bald verwendet und beim Einschleusen durch zwei Sauerstoff-Kühlfallen geführt. Verunreinigungen setzen den „Nulleffekt“ herab (vermutlich auf Reste von Wärmeleitung zurückzuführen, vgl. 5 c).

2. Auswertung der Einzelmessung

Beispiel: Meßreihe am *SK* (Abb. 5, 6, 7). Mit dem Öffnen der Klappen bzw. dem Einschalten der Heizung wird dem *SK* (bzw. der Probe) eine zeitlich konstante Leistung zugeführt. Solange die Temperaturerhöhung ϑ klein bleibt gegen die abs. Temp. T , sind die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung nahe proportional ϑ . Wie leicht einzusehen, ist deshalb das nach t sec erreichte ϑ proportional der zugeführten Leistung N :

$$[\vartheta(N)]_{t = \text{const}} \sim N \quad (2)$$

Nach 1. werden pro Messung 12 Werte ϑ erhalten, die wir für das Beispiel dreier Heizmessungen (Abb. 5) mit a_1 bis a_{12} , b_1 bis b_{12} und c_1 bis c_{12} bezeichnen.

Ausgewertet werden nur a_6 bis a_{12} usw. Nach Gl. (2) ist $b_n/a_n = b_m/a_m = q_b$, ebenso $c_n/a_n = q_c$ und $a_n/a_n = q_a = 1$. Die Quotienten q können also für gleichen Index a, b, c gemittelt werden (Streuung stets unter 2%); sie sind ebenfalls proportional N . Da N sich aus Nullstrahlung (N_0) und Meßleistung (N_{mess}) zusammensetzt, kann Gl. (2) geschrieben werden:

$$[q(N)]_t = \text{const} = \frac{1}{\alpha} (N_{\text{mess}} + N_0) \quad \text{oder} \quad N_{\text{mess}} = \alpha \cdot q - N_0.$$

Bezogen auf eine beliebige Grundmessung ($q = 1$) erhalten also alle Erwärmungskurven, für Heizung wie für Bestrahlung, Beiwerte q , zu denen im Wesentlichen ihr ganzer Verlauf beigetragen hat (Abb. 5, 6). Aus den für die Heizversuche

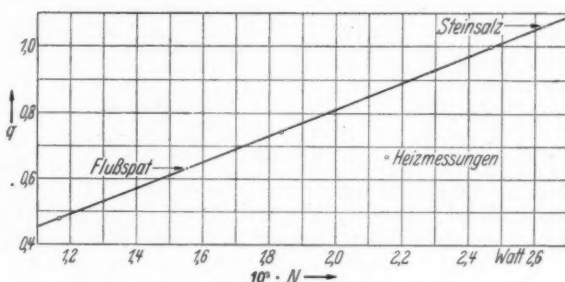


Abb. 7. Eichgerade.

Meßreihe am schwarzen Körper bei Zimmertemperatur

bekannten Wertepaaren N, q wird eine mittlere Gerade (Eichgerade, Abb. 7) berechnet, aus der die bei Bestrahlung absorbierten N abzulesen sind.

Bei allen Strahlungsmessungen wird der Thermosäulenausschlag für das Gesamtspektrum auf $102 \mu V (\pm 2\%)$, für den kurzwelligen Teilbereich auf $63,5 \mu V (\pm 2\%)$ gehalten, gegebenenfalls durch Änderung des Gasdrucks. Die absorbierten N werden auf den Ausschlag $1 \mu V$ umgerechnet (Tab. 1).

Tabelle 1

Schwarzer Körper bei $18,3^\circ C, 12,9.44$. Vgl. Abb. 5, 6, 7Die Eichgerade (Abb. 7) hat die Gleichung: $N = 248,9 q - 2,1 [10^{-5} W]$.

Spektralgebiet begrenzt durch	Abs. Leistung $10^{-5} W$	Ausschlag d. Th. S. [μV]	Leistung/Ausschlag $10^{-2} W/\mu V$
Steinsalz (2 bis 18μ)	262,7	103,0	255,1
	264,2	104,0	254,0
Mittel:	263,5	103,5	254,6
Flußspat (2 bis 11μ)	155,2	63,8	243,3
	155,0	63,9	242,5
Mittel:	155,1	63,85	242,9
+ 7% Verlust-Korr.:	166,0	68,3	—
8 bis 18μ (Langwellige Differenz)	97,5	35,2	277,0

3. Die übrigen Messungen am Schwarzen Körper

a) Messungen bei Zimmertemperatur

Vor Beginn der hier verwerteten Metallversuche wurden am SK folgende absorbierte Leistungen erhalten:

Tabelle 2
Schwarzer Körper bei 18,8° C, 24. 3. und 1. 4. 44
Gemeinsame Eichgerade für beide Meßreihen: $N = 256,9 q + 0,1 [10^{-8} \text{ W}]$.

Spektralgebiet	Abs. Leistung/Ausschlag Thermosäule $10^{-7} \text{ W}/\mu\text{V}$
2 bis 18 μ	24. 3.: 244,7; 251,3 1. 4.: 245,4; 244,6; 248,2 Mittel: 246,8
2 bis 11 μ	24. 3.: 236,9; 232,8; 237,1 1. 4.: 237,4; 235,6 Mittel: 235,9
8 bis 18 μ	270,2

Der SK-Kontrollversuch nach Beendigung der Metallmessungen ist in Abb. 5, 6, und Tab. 1 als Beispiel verwendet. Die erhaltenen Werte liegen um etwa 3% höher als vor einem halben Jahr, bei bester Übereinstimmung der gleichzeitigen Ergebnisse unter sich.

b) Messungen mit flüssigem Sauerstoff ($t = -183^\circ\text{C}$)

Vor Beginn der Versuche an Metallen wurden zwei Sauerstoffmessungen am SK gemacht, die durch eine erzwungene Pause von sieben Wochen getrennt sind.

Tabelle 3
Schwarzer Körper bei -183°
Gemeinsame Eichgerade für beide Versuchsreihen: $N = 334,7 q - 129,5 [10^{-8} \text{ Watt}]$.

Spektralgebiet	Absorb. Leistung/Ausschlag Thermosäule $10^{-7} \text{ W}/\mu\text{V}$
2 bis 18 μ	25.—27. 3. 44: 251,5; 249,2 11.—13. 5. 44: 259,3; 249,4; 247,9 Mittel: 251,5
2 bis 11 μ	25.—27. 3. 44: 232,9; 242,7; 241,8 11.—13. 5. 44: 242,4; 236,3 Mittel: 239,3
8 bis 18 μ	276,9

Das absolute Glied der Eichgeraden ($129,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}$), die Null-Leistung (s. 1 a u. 2), wurde auch durch Absorptionsversuche mit elektrischer Heizung Null (nur Klappe II geöffnet) gut reproduziert.

c) Zusammenfassung

Nach Teil I, Abschn. 5 ist die Schwärze des SK merklich = 100%; die zugestrahlten Leistungen können also den absorbierten gleichgesetzt werden. In Tab. 4 sind die Werte zusammengestellt, die später der Ermittlung des metallischen

Absorptionsvermögens zugrunde gelegt werden sollen. Für Zimmertemperatur ist das Mittel der in Tab. 1 und 2 gegebenen Zahlen eingesetzt. Bei -183°C wurde die Messung am Ende der Arbeit nicht wiederholt; da aber die in Tab. 3 mitgeteilten Werte gleichzeitig mit den 19° -Zahlen vom April 1944 gewonnen wurden (Tab. 2), die um 3% kleiner sind als die entsprechenden vom September 1944 (Tab. 1), so ist es wohl erforderlich, auch hier alle Werte um 1,5% zu erhöhen.

Tabelle 4
Zugestahlte Leistung/Ausschlag der Thermosäule
 $10^{-7} \text{ W}/\mu\text{V}$

Spektralgebiet	Temperatur der Probe	
	19°	-183°
2 bis 18μ	250,7	255,3
2 bis 11μ	239,4	242,8
8 bis 18μ	273,6	281,1

Der Nulleffekt bei -183° beträgt $131,4 \cdot 10^{-6} \text{ W}$.

4. Versuche an Metallen

a) Anwendung von Gl. (1) auf nichtmonochromatische Spektralgebiete

Eine Metallprobe (spez. Widerstand ϱ [$\Omega \cdot \text{cm}$]) werde einer Strahlung ausgesetzt, deren spektrale Intensitätsverteilung durch $J(\lambda)$ gegeben sei. Aus dem Bereich $d\lambda$ wird der Probe zugeführt die Leistung

$$dN = J(\lambda) d\lambda.$$

Davon wird nach Gl. (1) absorbiert der Anteil

$$A \cdot dN = A \cdot J \cdot d\lambda = 36,5 \sqrt{\varrho} \cdot J \frac{d\lambda}{\sqrt{\lambda}}.$$

Aus dem Gesamtspektrum wird also absorbiert

$$\int_0^{\infty} A \cdot J \cdot d\lambda = 36,5 \sqrt{\varrho} \int_0^{\infty} J \frac{d\lambda}{\sqrt{\lambda}} = 73,0 \sqrt{\varrho} \int_0^{\infty} J d(\sqrt{\lambda}).$$

Als mittleres Absorptionsvermögen sei definiert

$$\bar{A} = \frac{\int_0^{\infty} A \cdot J \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} J \cdot d\lambda} = 73 \cdot \sqrt{\varrho} \frac{\int_0^{\infty} J \cdot d(\sqrt{\lambda})}{\int_0^{\infty} J \cdot d\lambda}.$$

J ist also einmal in Abhängigkeit von λ (Abb. 4), dann in Abhängigkeit von $\sqrt{\lambda}$ aufzutragen. \bar{A} ist aus den Größen der umrandeten Flächen zu ermitteln (Tab. 5).

Tabelle 5
Theoretisches Absorptionsvermögen der Metalle nach Gl. (1) für drei durch Abb. 4 beschriebene Spektralgebiete

Spektralgebiet	Absorptionsvermögen \bar{A}
2 bis 18μ	$14,1 \cdot \sqrt{\varrho}$
2 bis 11μ	$16,2 \cdot \sqrt{\varrho}$
8 bis 18μ	$10,2 \cdot \sqrt{\varrho}$

Es sei betont, daß diese Werte, wie die Intensitätsverteilung nach Abb. 4 selbst, auf einer Schätzung beruhen, die allerdings im langwelligen Anteil, auf den es hier besonders ankommt, wohl recht sicher ist.

b) Versuche an Manganin

Bei Manganin wird die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen bei tiefer Temperatur nur unwesentlich größer sein als bei 18°C. Abweichungen von Gl. (1) sind also nicht zu erwarten.

Die Probe stammt aus einem 0,1 mm-Blech (Isabellenhütte Dillenburg). Vorbehandlung wie in I, 3 erläutert.

$$\rho_{18^\circ} = 0,43 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm.}$$

Tabelle 6
Absorptionsvermögen von Manganin

Spektralgebiet	Abs. Leistung/Ausschlag Th. S. $10^{-7} \text{ W}/\mu\text{V}$	Abs.-Vermögen $A \cdot 10^2$
a) Zimmertemperatur; $t = 20,5^\circ$; 4. 7. 44		
2 bis 18 μ	24,07; 24,00; 24,37; 24,24 Mittel: 24,17	9,64
2 bis 11 μ	25,50; 25,46; 25,42 Mittel: 25,46	10,64
8 bis 18 μ	21,48	7,85
b) Sauerstoffbad; $t = -182,9^\circ$; 5. 7.—6. 7. 44		
2 bis 18 μ	24,47; 24,89; 24,83 Mittel: 24,73	9,69
2 bis 11 μ	26,42; 26,26; 27,46 Mittel: 26,71	11,00
8 bis 18 μ	20,55	7,31
Die Nullstrahlung ist zu 7,58% absorbiert (vgl. Cu)		
c) Zimmertemperatur; $t = 20,7^\circ$; 8. 7. 44		
2 bis 18 μ	23,66; 23,85 Mittel: 23,75	9,47
2 bis 11 μ	24,82; 25,38 Mittel: 25,10	10,49
8 bis 18 μ	20,95	7,66
d) Zimmertemperatur; $t = 20,0^\circ$; 13. 7. 44		
2 bis 18 μ	23,77; 23,89; 23,97 Mittel: 23,88	9,53
2 bis 11 μ	25,37; 25,14; 25,56 Mittel: 25,35	10,59
8 bis 18 μ	20,76	7,59

Bei Zimmertemperatur fällt der Nulleffekt nicht ins Gewicht (ebensowenig wie beim SK und bei den später gemessenen Metallen). Bei -183°C betrug er $9,96 \cdot 10^{-8} \text{ W}$; wie ein Vergleich mit Tab. 4 zeigt (Nulleffekt des SK = $131,4 \cdot 10^{-8} \text{ W}$), würde sich daraus ein Absorptionsvermögen von $7,58 \cdot 10^{-2}$ ergeben.

Tabelle 6a
Absorptionsvermögen von Manganin. Vergleich mit Gl. (1)

Spektralgebiet	Absorptionsvermögen		Aus gemessenem Abs.-verm. nach Gl. (1) berechnetes λ :
	gemessen (Mittel)	berechnet aus Gl. (3)	

a) Zimmertemperatur; $\varrho = 0,43 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

2 bis 18μ	$9,55 \cdot 10^{-2}$	$9,24 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \mu$
2 bis 11μ	$10,57 \cdot 10^{-2}$	$10,60 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \mu$
8 bis 18μ	$7,70 \cdot 10^{-2}$	$6,94 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \mu$

b) -183°

2 bis 18μ	$9,69 \cdot 10^{-2}$	$9,02 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \mu$
2 bis 11μ	$11,00 \cdot 10^{-2}$	$10,37 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \mu$
8 bis 18μ	$7,31 \cdot 10^{-2}$	$6,79 \cdot 10^{-2}$	$10,2 \mu$

Das Widerstandverhältnis $R_{20}/R_{-183} = 1,054$ wurde aus dem Widerstand des Heizdrahtes der Probe ermittelt.

Die für Zimmertemperatur und 8 bis 18μ 10% zu hoch gefundene Absorption wird nicht auf einem systematischen Fehler beruhen. Bei Cu und Fe wurde das Gegenteil, kleinere Absorption als erwartet, gefunden. Der Verdacht auf Verunreinigung der Oberfläche wurde durch Messungen mit sichtbar beschlagener Probe entkräftet (nur 5% Steigerung). Eine bessere Übereinstimmung des Versuchs mit Gl. (1) ist auch niemals systematisch gezeigt worden [bei Hagen und Rubens²⁾ Abweichungen im Mittel 12%].

c) Versuche an Kupfer

Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Cu-Probe sind schon früher von Grüneisen und Goens¹¹⁾ (als Cu 6) untersucht worden.

Vorbereitung der Probe wie unter I, 3. $\varrho_{20} = 1,73 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [für ungetempertes reines Material aus¹¹⁾ entnommen: $\varrho_0 = 1,59 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ und auf 20° umgerechnet].

Tabelle 7
Absorptionsvermögen von Kupfer; $t = 20,2^\circ$; 26. 7. 44

Spektralgebiet	Abs. Leistung/Ausschl. Th. $10^{-7} \text{ W}/\mu\text{V}$	Abs.-verm. 10^2		Aus gem. Abs.-verm. nach (1) berechnetes λ
		gem.	ber.	
2 bis 18μ	2,923; 2,922; 2,982; 2,919 Mittel: 2,937	1,17 ₂	1,85	16,8 μ
2 bis 11μ	2,775; 2,958; 2,924; 2,826 2,835 Mittel: 2,864	1,19 ₇	2,13	16,1 μ
8 bis 18μ	3,074	1,12 ₄	1,39	18,4 μ

Zu Beginn der folgenden Messung sprang die Diffusionspumpe, so daß die Probe herausgenommen und neu poliert werden mußte. Die weiteren Resultate gibt

¹¹⁾ E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Physik 44, 640 (1927).

Tabelle 8
Absorptionsvermögen von Kupfer

Spektral- gebiet	Abs.-Leistung/Ausschl. Th. 10 ⁻⁷ W/μV	Abs.-verm. 10 ²		Aus gem. Abs.- verm. nach Gl. (1) ber. λ
		gem.	ber.	

a) Zimmertemperatur; t = 20,2°; 18. 8. 44

2 bis 18 μ	2,753; 2,917; 2,868; 2,953 Mittel: 2,873	1,14 ₆	1,85	17,6 μ
2 bis 11 μ	2,666; 2,705; 2,742; 2,740 Mittel: 2,713	1,13 ₄	2,13	17,9 μ
2 bis 18 μ	3,184	1,16 ₄	1,39	17,0 μ

b) Sauerstoffbad; t = -182,9°; 19. 8.—20. 8. 44

2 bis 18 μ	2,139; 2,188 Mittel: 2,164	0,84 ₈	0,79	5,9 μ
2 bis 11 μ	2,086; 2,112; 2,059 Mittel: 2,086	0,85 ₉	0,91	5,7 μ
8 bis 18 μ	2,316	0,82 ₄	0,60	6,2 μ

c) Zimmertemperatur; t = 23,5°; 28. 8. 44

2 bis 18 μ	2,881; 2,909; 2,943 Mittel: 2,911	1,16 ₁	1,86	17,2 μ
2 bis 11 μ	2,697; 2,741; 2,712 Mittel: 2,717	1,13 ₅	2,14	18,1 μ
8 bis 18 μ	3,277	1,19 ₅	1,40	16,3 μ

Tab. 8. Für die Berechnungen bei -183° ist nach Grüneisen und Goens¹²⁾ ein Widerstandsverhältnis $R_{-183}/R_0 = 0,20$ (ungetempertes reines Cu) angenommen.

Die Nullstrahlung bei -183°C wurde zu $1,478 \cdot 10^{-5} \text{ W}$ bestimmt, woraus sich

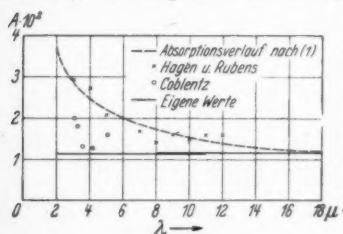


Abb. 8. Absorptionsvermögen von Kupfer bei Zimmertemperatur. Der Name „Coblenz“ ist durch „Frösterling und Freedericksz“ zu ersetzen

(vgl. Tab. 4) ein Absorptionsvermögen von $1,12_5 \cdot 10^{-2}$ ergeben würde, gegen $0,84 \cdot 10^{-2}$ für die Strahlung des Auerstrumpfes. Vermutlich ist dies auf das Bestehen restlicher Wärmeleitung zwischen Apparatkopf und Probe zurückzuführen (s. Original der Dissertation).

Ergebnis: Das Absorptionsvermögen von Cu bei Zimmertemperatur hängt für das gesamte verwendete Spektralgebiet nicht merklich von der Wellenlänge ab. Auch für lange Wellen ist es kleiner als nach Gl. (1) zu erwarten.

Das Verhältnis A_{-183}/A_{20} [nach Gl. (1) = 0,43] wird größer gefunden: 0,71 für den kurz- und 0,74 für den langwelligen Bereich.

¹²⁾ E. Grüneisen u. E. Goens, Z. Instrumentenkde 47, 236 (1927).

Abb. 8 gestattet einen Vergleich mit früheren Arbeiten [Hagen u. Rubens¹³⁾, Försterling u. Fredericksz¹⁴⁾].

d) Versuche an Eisen

Durch freundliches Entgegenkommen von Direktor Steinhaus (PTR) konnte das in¹⁴⁾, Tab. 6 als letztes erwähnte sehr reine Elektrolyteisen untersucht werden.

Eigene Widerstandsbestimmungen:

$$\begin{aligned} \text{Spez. Widerstand bei } 20^\circ: \rho_{20} &= 9,70 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \\ R_{-183}/R_{20} &= 0,100; \quad R_{-183}/R_0 \\ &= 0,114; \quad R_{-183}/R_0 = 0,078. \end{aligned}$$

Die Nullstrahlung bei -183°C ergab sich zu $2,353 \cdot 10^{-5} \text{ W}$, woraus sich ein Absorptionsvermögen von $1,79 \cdot 10^{-2}$ berechnen läßt (vgl. Tab. 4).

Ergebnis: Zimmertemperatur: Eisen verhält sich in den beiden Bereichen ausgeprägt verschieden; Absorption für kurze Wellen größer, für lange kleiner als nach Gl. (1).
 -183° : s. f. S.

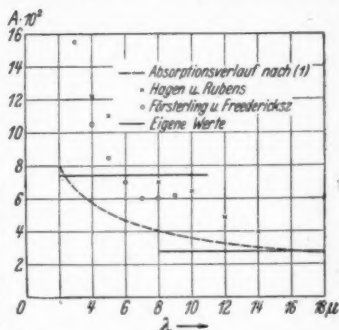


Abb. 9. Absorptionsvermögen von Eisen bei Zimmertemperatur. Die Namen „Försterling und Fredericksz“ sind durch „Coblentz“ zu ersetzen

Tabelle 9
Absorptionsvermögen von Eisen

Spektral- gebiet	Abs. Leistung/Ausschl. Th. 10 ⁻⁷ W/μV	Abs.-verm. 10 ²		Aus gem. Abs.- verm. nach Gl. (1) ber. λ
		gem.	ber.	
a) Zimmertemperatur; t = 19,8°; 5. 9. 44				
2 bis 18 μ	14,060; 14,328; 14,416 Mittel: 14,268	5,69	4,38	4,0 μ
2 bis 11 μ	17,837; 17,745; 17,766 Mittel: 17,783	7,43	5,04	2,3 μ
8 bis 18 μ	17,783 7,416	2,71	3,30	17,6 μ
b) Sauerstoffbad; t = -183°; 6. 9.—7. 9. 44				
2 bis 18 μ	12,230; 12,146; 12,037 Mittel: 12,138	4,76	1,39	0,6 μ
2 bis 11 μ	15,884; 15,943; 15,820 Mittel: 15,882	6,54	1,59	0,3 μ
8 bis 18 μ	4,725	1,68	1,04	4,6 μ
c) Zimmertemperatur; t = 20,2°; 12. 9. 44				
2 bis 18 μ	14,610; 14,454 Mittel: 14,532	5,80	4,38	3,8 μ
2 bis 11 μ	17,768; 17,981 Mittel: 17,875	7,47	5,04	2,3 μ
8 bis 18 μ	7,857	2,87	3,30	15,8 μ

¹³⁾ K. Försterling u. V. Fredericksz, Ann. Physik (4) 40, 228 (1913).

¹⁴⁾ W. Steinhaus, A. Kussmann u. E. Schoen, Physik. Z. 38, 785 (1938).

-183° : Nach Gl. (1) $A_{-183}/A_{20} = 0,32$; gefunden für kurze Wellen 0,88, für lange 0,60.

Vergleichbare Messungen an Eisen stammen von Hagen und Rubens (Stahl²⁾ und Coblentz¹⁵⁾ (Abb. 9).

5. Fehlerquellen

Der Strahlungsweg zur Thermosäule ist 40 cm länger als der zur Apparatur, so daß atmosphärische Absorption auf dieser Strecke sich nicht heraushebt. Bedenklich erscheint aber lediglich der Einfluß der Luftkohlenensäure auf die CO_2 -Bande des Auerstrumpfs bei 4μ . Wegen des Temperaturunterschiedes von strahlendem und absorbierendem CO_2 werden jedoch nach Barker¹⁶⁾ auf 80 cm Luftweg nur 25% der Bande, d. h. etwa 4% des hier vorliegenden Spektrums absorbiert. Bruchteile davon können eine Rolle spielen, falls der CO_2 -Gehalt der Luft sich während der Messung ändert; das wird aber durch den Abzug über dem Brenner weitgehend verhindert.

Vereinzelt wurde bei hoher Luftfeuchtigkeit ein auffallend geringer Thermosäulenausschlag gefunden; in solchen Fällen wurde die Messung abgebrochen. Vermutlich ist die Erscheinung auf Adsorption von Wasser durch die Steinsalzoberflächen des Rußfilters zurückzuführen. Die Filtertemperatur lag dabei erheblich über dem Taupunkt; ein sichtbarer Beschlag entstand nicht.

Die Temperaturerhöhung des Rußfilters bei Durchstrahlung wird durch Kühlung niedrig gehalten und außerdem dadurch kompensiert, daß Eigenstrahlung des Filters auch in den Thermosäulenausschlag eingeht. Der Beitrag des erwärmten Filters zum Gesamtspektrum (Abb. 4) ist sicher klein gegen denjenigen der Brennerdüse.

Die beobachtete Streuung der Ergebnisse wird größtenteils durch unsystematische Fehler verursacht sein. Man wird den Resultaten der Einzelversuche eine Unsicherheit von etwa 1 bis 2% zuschreiben müssen, der berechneten Differenz (langwelliger Bereich) demnach etwa 3 bis 5%, im Falle des Eisens (Verhältnis der in den Teilbereichen absorbierten Leistungen nahezu 5 : 1!) wohl eine noch höhere.

Dritter Teil: Vergleich mit der Theorie

1. Formel von Drude

Während Manganin in seinem gesamten Verhalten recht gut mit Gl. (1) übereinstimmt, weichen die reinen Metalle schon bei Zimmertemperatur eindeutig (bis zu 20%) von Gl. (1) ab. Tendenz asymptotischer Annäherung der Versuchsergebnisse an die Forderung der Theorie mit wachsendem λ ist nicht festzustellen. Bei Kupfer zeigt die Absorption überhaupt keine merkliche Abhängigkeit von der Wellenlänge, und bei Eisen sind die gemessenen Werte mit wachsendem λ zunächst größer, dann kleiner als sie nach Gl. (1) sein sollten.

Die Änderung der Absorption mit auf -183° sinkender Temperatur tritt bei weitem nicht in der von Gl. (1) geforderten Höhe auf. Daß Hagen und Rubens²⁾ bei einer Reihe von Metallen Formel (1) bei $t = 170^{\circ}$ und $\lambda = 25,5\mu$ bestätigen

¹⁵⁾ W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. 7, 197 (1911).

¹⁶⁾ E. F. Barker, Astrophys. Journ. 55, 391 (1922).

konnten, steht dazu nicht im Widerspruch, da bei höherer Temperatur die Voraussetzungen der Theorie besser zutreffen (s. Einleitung).

2. Formel von Mott und Zener

Der Befund an Kupfer und Eisen berührt sich in einigen Punkten mit einer neueren Darstellung der Drudeschen Dispersionstheorie von Mott und Zener¹⁷⁾. Nach diesen Autoren ist das optische Verhalten des Metalls bestimmt durch zwei Größen

$$\lambda_{\tau} = 2\pi c \tau; \quad \tau = \frac{\sigma \cdot m}{N \cdot e^2},$$

$$\lambda_0^2 = \frac{c^2 \pi m}{N \cdot e^2} = \frac{c \cdot \lambda_{\tau}}{2 \sigma}.$$

Hier ist e die Elementarladung,

N = die effektive Zahl der Leitungselektronen pro cm^3 ,

σ = die Leitfähigkeit bei konstanten äußeren Feldern in el. st. Einheiten,

τ = die Relaxationszeit des Elektrons oder die halbe mittlere Zeit zwischen zwei Stößen,

m = die Elektronenmasse.

Nach Mott und Zener kann Gl. (1) nur für Wellenlängen $\lambda \gg \lambda_{\tau}$ gelten. Diese Einschränkung enthält lediglich die Forderung, daß die Schwingungsdauer des im Lichtfeld oszillierenden Elektrons groß sein soll gegen die mittlere Stoßzeit.

Nach Fröhlich¹⁸⁾ ist für Kupfer (0,5 Leitungselektronen/Atom) $\lambda_{\tau} = 110 \mu$ und $\lambda_0 = 0,17 \mu$. Die vorliegend dargestellten Versuche können also hiernach nicht mit Gl. (1) übereinstimmen. Für den verwendeten Spektralbereich mit $\lambda_0 \ll \lambda \ll \lambda_{\tau}$ geben Mott und Zener die Näherungsformel¹⁷⁾

$$A = \frac{2 \lambda_0}{\lambda_{\tau}}. \quad (4)$$

Die Absorption soll also für diesen Ausschnitt des Spektrums von λ unabhängig sein und für Kupfer nur 0,31% betragen. Das hiervon offenbar völlig abweichende Verhalten des Metalls im Sichtbaren wird auf „innere photoelektrische Absorption“ zurückgeführt.

Für Eisen ist Gl. (4) nur schwer nachzuprüfen, da Abschätzungen von N fast völlig fehlen. Aus magnetischen Messungen schließt Vogt¹⁹⁾ auf eine Valenzelektronenzahl von 0,22/Atom; die effektive Zahl der Leitungselektronen ist vermutlich höchstens gleich groß. Daraus erhalten wir $\lambda_{\tau} = 36$, $\lambda_0 = 0,25 \mu$ (Mindestwerte). Auch bei Eisen können also wahrscheinlich die Ergebnisse nicht nach Gl. (1) beurteilt werden. Nach Gl. (4) ergibt sich ein Absorptionsvermögen von 1,4% (Höchstwert).

¹⁷⁾ N. F. Mott u. C. Zener, Proc. Cambridge Philos. Soc. **30** Teil 2, 249 (1934).

¹⁸⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936.

¹⁹⁾ E. Vogt, Z. Elektrochem. **45**, 597 (1939).

Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß die aus Gl. (4) berechneten Werte mit den gemessenen absoluten Verlusten der Absorption ($A_{20} - A_{-183}$) beim Übergang zu tiefer Temperatur zusammenhängen. Für Kupfer ergab sich (Mittel aus Tab. 7 u. 8) im langwelligen Gebiet ein Rückgang um $0,34 \cdot 10^{-2}$, für Eisen (Tab. 9) $1,11 \cdot 10^{-2}$. Im Kurzwelligen sind die Werte nur um 10 bis 20% kleiner ($0,30$ bzw. $0,91 \cdot 10^{-2}$). Man kann also durchaus von einer, wenn auch groben, Übereinstimmung sprechen. Ob darin mehr als ein Zufall zu sehen ist, müßte allerdings noch durch Messungen an weiteren Metallen (Au und Ag) entschieden werden. Pläne in dieser Richtung waren infolge zeitbedingter Schwierigkeiten nicht mehr durchzuführen.

Zur Erklärung eines solchen Zusammenhangs hätte man nur anzunehmen, daß ein großer Teil der bei 20° gemessenen Absorption auf einem temperatur-unabhängigen Mechanismus beruht. Formel (4) setzt als Vermittler der Absorption lediglich freie Elektronen voraus, die ihre aus dem Felde gewonnene Energie durch Stöße an das Gitter abgeben. Diese Art der Absorption ist nach Gl. (4) widerstandsproportional und verschwindet bei -183° bis auf einen geringen Rest.

Die vorliegende Arbeit entstand im Marburger Institut auf Anregung von Herrn Geheimrat Grüneisen, dem ich für seinen fördernden Rat zu großem Dank verpflichtet bin. Herr Prof. Schäfer (Breslau) hat eine Flußspatplatte, Herr Direktor Steinhaus (PTR) die Eisenprobe zur Verfügung gestellt. Auch ihnen danke ich an dieser Stelle.

[Nachträglich werde ich darauf aufmerksam, daß sich Gl. (4) sachlich bereits bei Försterling und Freedericksz¹³⁾ findet.]

Marburg-Lahn, Physikalisches Institut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 31. 3. 1947.)

Beobachtungen an dynamischen Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel I¹⁾

Von Ilse Ackermann

(Mit 29 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

1. Um Substanzen von einfacherem Gitterbau als Glimmer für die Methode der Strukturuntersuchung mit konvergentem Elektronenbündel zugänglich zu machen, wurden planparallele Einkristallblättchen von mehreren hundert bis zu 1000 Å Dicke von Paraffin, Brucit, Molybdänglanz und Bleijodid hergestellt.

2. Diese Kristalle wurden mit einer Elektronensonde von nur 1μ Durchmesser ausgetastet, damit auch kleine Kristallbereiche von der gewünschten Beschaffenheit ausgenutzt werden konnten.

3. Hiermit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

a) An Paraffin: Kreuzgitterinterferenzen und Bänder.

b) An Brucit: Das Kikuchi-System des Kristalls.

c) An Molybdänglanz: } Das Kikuchi-System des Kristalls sowie die gesuch-

d) An Bleijodid: } ten Interferenzstreifen planparalleler Kristallblätter.

4. Bleijodid, als handlichstes dieser Materialien, das zudem wegen seiner hohen Ordnungszahl von Interesse ist, wurde näher untersucht:

Es wird eine Reihe von Erscheinungen beschrieben, die durch das hohe Streuvermögen des Bleijodids besonders hervortreten. Insbesondere sind die Intensitätssprünge an diesem schweratomigen Material so intensiv, daß sie unmittelbar im einfachen Einstrahlungsversuch beobachtet werden können. — Die Veränderungen des Beugungsbildes mit abnehmender Dicke werden beobachtet. — Im Aufbau des Beugungsbildes und seiner Abhängigkeit von der Dicke werden die einfacheren Züge der von Kossel und Möllenstedt an Glimmer gefundenen Erscheinungen wiedergefunden. Die dynamischen Wirkungen aber weichen hier von der Mac Gillavryschen Näherung der Betheschen Theorie zum Teil erheblich ab.

I. Einleitung

Um die Elementarvorgänge bei der Elektronenbeugung zu studieren, haben Kossel und Möllenstedt²⁾ dünne Einkristallblättchen mit konvergentem Elektronenbündel durchstrahlt. Gegenüber der bis dahin zur Darstellung der Richtungsabhängigkeit allein üblichen Kikuchischen Methode, die zunächst einen parallelen Elektronenstrahl auf den Kristall schickt, und die Entstehung einer Richtungsverteilung der statistischen Streuung im dickeren Kristall überläßt, hat diese den Vorteil, daß der Zusammenhang der Beugungserscheinung mit der

¹⁾ D 86

²⁾ W. Kossel u. G. Möllenstedt, *Ann. Physik* (5) **36**, 113 (1939).

definierten Einstrahlrichtung noch unmittelbar zu durchschauen ist. Die Methode ist zunächst auf Glimmer angewandt worden, der sich wegen seiner vorzüglichen Spaltbarkeit als besonders geeignet darbot, und hat sich hier gut bewährt.

Bei diesen Untersuchungen haben Kossel und Möllenstedt neuartige Systeme von Interferenzstreifen gefunden, die die normalen Bragg-Reflexe begleiten und die von ihnen als Interferenzstreifen gleicher Neigung an planparallelen Kristallblättchen gedeutet wurden. Abweichungen von der Äquidistanz des Streifenabstandes in der Nähe der normalen Reflexionsrichtung, von Kossel und Möllenstedt in Analogie zu der anomalen Dispersion in der Nähe von Spektrallinien qualitativ als Richtungsdispersion gedeutet, konnten später von C. H. Mac Gillavry³⁾ aus der Betheschen dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen berechnet werden. Eine zweite auffallende Dispersionserscheinung, die später noch eingehender von Möllenstedt⁴⁾ studiert wurde, eine bleibende seitliche Verschiebung dieser Streifensysteme beim Überqueren von Bandkanten, ist bisher von der Theorie noch nicht erfaßt worden. Diese beiden Erscheinungen bilden in den meist sehr verwickelten Bildern nur die einfachsten Anteile, die nicht ohne Mühe und nur an besonders symmetrischen Stellen einigermaßen störungsfrei isoliert werden konnten. Es lag nun nahe, diese schwer übersehbare Fülle von Erscheinungen im Beugungsbild des Glimmers auf dessen komplizierten Gitterbau zurückzuführen. Daher erschien es uns als lohnende Aufgabe, Kristalle von einfacherem Gitterbau als Glimmer für die Methode des konvergenten Bündels zugänglich zu machen, in der Hoffnung, dann an einfacheren Erscheinungen, die leichter theoretisch zu behandeln wären, klareren Einblick in die Elementarvorgänge zu gewinnen. Neben diesem rein theoretischen liegt aber auch das praktische Interesse auf der Hand: Mac Gillavry hat gezeigt, daß man allein aus der Lage der Interferenzstreifen die Struktur-faktoren der einzelnen Reflexe bestimmen kann. Das bedeutet einen ersten Schritt auf dem Wege zu einer vollständigen Strukturereforschung mit Hilfe von Elektronenstrahlen, der bisher nicht gangbar war, weil man bei Elektronenstrahlen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Struktur und Intensität der Reflexe kennt, wie das bei Röntgenstrahlen in so einfacher Weise der Fall ist. Auch aus diesem Grunde erschien es daher wünschenswert, die Anwendung dieses Verfahrens auf andere Substanzen auszudehnen.

II. Zur Versuchstechnik

1. Herstellung geeigneter Kristallpräparate

Die Anforderungen, die die Methode des konvergenten Bündels an die zu durchstrahlenden Kristalle stellt, sind ziemlich groß: Man braucht Einkristalle von ungefähr 1000 Å Dicke, und diese Kristalle müssen über die ganze bestrahlte Fläche gleichmäßig dick und vollkommen eben sein, damit die Interferenzstreifen zustande kommen. In unserer ersten Versuchsanordnung hatte der Elektronenstrahl im Konvergenzpunkt einen Durchmesser von ungefähr $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{100}$ mm, in der verbesserten Anordnung⁵⁾ wurde der Durchmesser auf 1μ und darunter gebracht. Der Kristall muß also mindestens diese Ausdehnung haben.

³⁾ C. H. Mac Gillavry, *Physica* 7 Nr. 4, 329 (1940).

⁴⁾ G. Möllenstedt, *Ann. Physik* (5), 40 39 (1941).

⁵⁾ G. Möllenstedt u. I. Ackermann, *Naturwiss.* 29, 647 (1941).

Praktisch sind Kristalle von wesentlich größerer Fläche erwünscht, weil es experimentell schwierig ist, sie so gut zu justieren, daß sie beim Kippen und Drehen immer exakt in der Strahlachse bleiben.

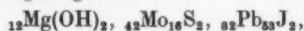
Ein solches Verhalten kann man nur von Substanzen erwarten, deren Bausteine in einer Ebene von stärkeren Kräften zusammengehalten werden, als senkrecht dazu, und die daher von Natur in Blättchenform auftreten und in dieser Blättchenebene besonders leicht spaltbar sind.

a) Paraffin

Die ersten Versuche wurden mit Schichten von Paraffin gemacht. Aus den bekannten Untersuchungen von Agnes Pockels, Lord Rayleigh, Devaux u.a. weiß man, daß Paraffine, Fettsäuren und ähnliche Substanzen auf einer Wasseroberfläche eine einfach zusammenhängende Schicht von Molekülen bilden, in der Art, daß die langen Kohlenwasserstoffketten dicht gepackt senkrecht (Paraffine) oder schräg (Fettsäuren) auf der Unterlage stehen. Diese Ergebnisse wurden später auf röntgenographischem Wege — hauptsächlich von Müller*) — bestätigt und präzisiert. Wir stellten solche Häute her, indem wir eine kleine Menge Paraffin (Handelsparaffin, Schmelzpunkt 50—52° C) auf abgekochtem, sauberem, warmem Wasser schmelzen ließen, wobei es sich zu einer dünnen — zum Teil noch Interferenzfarben zeigenden — Schicht über die Wasseroberfläche ausbreitete und bei langsamem Abkühlen so erstarrte. Wir hatten die Erfahrung gemacht, daß nach dieser Methode das Ausbreiten ruhiger und stetiger vor sich geht, als wenn man, wie meist üblich, das Paraffin in gelöster Form auf die Wasseroberfläche bringt und das Lösungsmittel dann verdunsten läßt. Die Filme wurden auf einem Träger — einem dünnen Messingblech mit kreisförmigem Loch von 5 bis 8 mm Durchmesser, über das ein dünnes Kollodiumhäutchen gespannt war — aufgefangen und untersucht.

b) Anorganische Substanzen

Wenn man im Gegensatz zu Glimmer, der aus einer großen Zahl verschiedenster Schichten aufgebaut ist — Al, Si, O, OH, K — Schichtengitter von möglichst einfachem Bau sucht, dann bieten sich die Verbindungen des Typs AB_2 an, die in der in Abb. 1 skizzierten Weise jeweils eine Schicht A-Ionen zwischen zwei Schichten B-Ionen eingeschlossen halten. Es erwies sich als nicht ganz einfach, Beispiele dieses Typs in der für uns notwendigen Form zu erhalten. Versuche gelangen mit



drei Vertretern mit Atomen verschiedenster Ordnungszahl und entsprechend verschiedenem Streuvermögen, so daß auch ganz verschieden große dynamische Effekte zu erwarten sind.

$Mg(OH)_2$ kommt als Brucit, MoS_2 als Molybdänglanz in kristallisierter Form in der Natur vor. Es wurde nun versucht, von diesen Mineralien, die deutlich Blättchenhabitus zeigen, geeignete Kristallstücke abzuspalten. Bei Brucit, der sehr spröde ist, konnten von Hand mit kleinen Präpariermessern unter dem Bin-

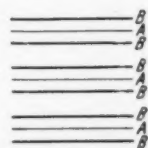


Abb. 1. Schema des Aufbaus von Schichtengittern

*) Alex. Müller, Proc. Roy. Soc. London (A) 120, 437 (1928); ebenda (A) 127, 417 (1930).

okularmikroskop manchmal Stücke von einigen zehntel Millimeter seitlicher Ausdehnung abgesprengt werden, die Interferenzfarben zeigten.

Molybdänglanzpräparate, die auf diese Weise hergestellt wurden, waren immer zu dick. Wenn sie auf Chromschwefelsäure sehr langsam (während einiger Tage) abgeätzt wurden, bis sie grünlich durchschimmernd waren, erwiesen sie sich unter dem Mikroskop als sehr zerklüftet und waren also für unsere Zwecke nicht geeignet — wohl aber für eine Untersuchung mit parallelem Elektronenstrahl. Dagegen gelang es mit einem Mikrotom, wie es für Pflanzenschnitte gebraucht wird, — wenn dessen Schnittfläche einmal glücklich in Übereinstimmung mit einer Spaltfläche des Kristalls gebracht war — Kristallblättchen abzuspalten, die am Rand manchmal genügend dünne, bräunlich oder grünlich durchschimmernde



Abb. 2a. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Molybdänglanz-Kristalles.
Vergr. 21fach



Abb. 2b. Elektronen-schattenmikroskopische Aufnahme des dünnen Bereiches desselben Kristalles.
Vergr. 250fach (el. opt. 80fach)

Einkristallflächen von wenigen zehntel Millimeter Länge und Breite aufwiesen (Abb. 2a und 2b). Alle diese Kriställchen wurden auf Kollodiumhäutchen als Träger aufgefangen.

Auf ganz andere Weise, durch Fällung aus der Lösung, wurden geeignete Kristalle von Bleijodid hergestellt. Da das Herausfinden der Bedingungen, unter denen die Kristalle sich in einer für unsere Zwecke möglichst günstigen Form ausbilden, einige Mühe macht, seien sie hier kurz beschrieben. Man gießt gleiche Mengen (15 bis 20 cm³) $\frac{1}{150}$ -N-Bleinitratlösung und gleich konzentrierte Kaliumjodidlösung in einem sauberen Becherglas zusammen. Dabei ist darauf zu achten, daß man die Kaliumjodidlösung zur Bleinitratlösung gießt und nicht umgekehrt, da sonst das Bleijodid sofort in der gewohnten Form eines äußerst feinkristallinen Niederschlages erscheint. Auch ein merklicher Überschuß an Kaliumjodidlösung gegenüber Bleinitratlösung begünstigt feinkristallinen Niederschlag, während das umgekehrte Verhältnis große, aber zu dicke Blättchen liefert. Läßt man die so verdünnte Lösung gegen Staub geschützt bei Zimmertemperatur verdunsten, dann beginnen nach Stunden wenige, große und dünne Kristalle langsam auszukristallisieren. Darunter finden sich solche von einigen zehntel bis gegen einen Millimeter Kantenlänge mit geraden Kanten und sauberen 120°-Kantenwinkeln. Häufig findet man vollkommen ausgebildete gleichseitige Sechsecke. Manche Kristalle sind ganz und gar von einheitlicher Dicke (einheitlicher Interferenzfarbe), andere bestehen aus mehreren — häufig geradlinig gegeneinander abgegrenzten — einheitlichen Bereichen. Wenn die Farbe zeigt, daß die Kristalle

die gewünschte Dicke erreicht haben, werden sie mit einem Blendenträger, der mit einem Kollodiumhäutchen überspannt ist, aus der Lösung aufgefangen.

2. Apparatives

Die Untersuchungen wurden in der im hiesigen Institut von G. Möllenstedt entwickelten Apparatur für Elektronenbeugung im konvergenten Bündel²⁾ durchgeführt. Da die neuen Substanzen zum Teil nur in Kristallblättchen von wenigen zehntel Millimeter seitlicher Ausdehnung vorlagen, war es für diese Versuche besonders erwünscht, eine möglichst feine Elektronensonde zur Verfügung zu haben. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Apparatur im Laufe der Untersuchungen gemeinsam mit G. Möllenstedt in wesentlichen Teilen umgebaut. Dadurch wurde eine Sonde von weniger als 1μ Durchmesser erzielt³⁾. Der Kristall kann in diesem feinen Konvergenzpunkt seitlich verschoben, um die Strahlachse gedreht, und die Blättchennormale gegen die Strahlachse gekippt werden. In derselben Apparatur kann man nach Ausschalten der magnetischen Linsen Durchstrahlungsversuche mit parallelem Elektronenbündel und mit einem weiteren Griff elektronen-schattenmikroskopische Aufnahmen machen. Einzelheiten über den neuen Aufbau wird G. Möllenstedt an anderer Stelle veröffentlichen.

III. Ergebnisse

1. Paraffin

Bei Durchstrahlung von orange-gelben oder noch dünneren, farblosen Paraffinschichten mit parallelem Elektronenstrahl erhielten wir ein sauberes hexagonales Punktdiagramm, wie es aus der Literatur bekannt ist⁷⁾. Wenn wir nun den Parallelstrahl langsam zum konvergenten Bündel öffnen, vergrößern sich einfach die Punkte zu Scheiben (Abb. 3). Aus dem Abstand der Punkte oder einander entsprechender Punkte in den Scheiben lassen sich die Gitterabstände in der Blättchenebene berechnen. Sie stimmen innerhalb der hier beobachteten Genauigkeit der Meßdaten mit den Werten überein, die Müller⁶⁾ aus Röntgenuntersuchungen abgeleitet hat. Eine Feinstruktur in den Scheiben ist nirgends zu beobachten. Das Diagramm ähnelt dem von Kossel und Möllenstedt²⁾ an dünnen aufgedampften Silberschichten erhaltenen mit dem Unterschied, daß die Reflexscheiben hier eine hexagonale — gegenüber dort einer kubischen — Anordnung zeigen. Ein dickeres Präparat, das an verschiedenen Stellen in verschieden bunten Interferenzfarben reflektierte, zeigte an allen Stellen nur noch unscharf wenige Scheiben in nächster Nähe der Primärscheibe und daneben schwache, völlig unscharf begrenzte helle Bandstücke in zweizähliger, einem regelmäßigen Sechseck

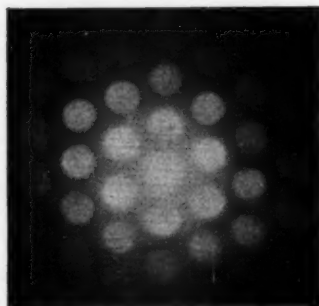


Abb. 3. Paraffin im konvergenten Elektronenbündel

⁷⁾ I. I. Trillat u. Th. v. Hirsch, *J. Physique Radium* (7) 4, 38 (1933); H. Motz u. I. I. Trillat, *Z. Kristallogr. (A)* 91, 248 (1935).

nahestehender Anordnung. Sie könnten von Pyramidenflächen herrühren (Abb. 4). Auf derselben Aufnahme zeigt sich ein breiter, verschwommener Ring, der, wenn er als erster Ring der dritten Laue-Bedingung⁹⁾ gedeutet wird, auf eine Gitterkonstante senkrecht zur Blättchenebene von ungefähr 60 Å führt in überraschend guter Übereinstimmung mit dem Wert, den man aus dem Schmelzpunkt — nach dessen bekannter Beziehung zur Zahl der C-Atome in der Kette [siehe z. B.⁶⁾] — berechnet. Das Fehlen von Interferenzstreifen schieben wir darauf, daß die Länge der Kohlenwasserstoffketten im Präparat und daher auch die Dicke nicht einheitlich sind (vgl. auch die Breite des Laue-Ringes), weil Handelsparaffin bekanntlich kein chemisch definiertes Produkt ist. Es ist sogar anzunehmen, daß dieser Handelsparaffin mit Fettsäuren und ähnlichen Substanzen mit aktiver Gruppe verunreinigt war, denn von einer reinen Substanz $C_{35}H_{72}$,

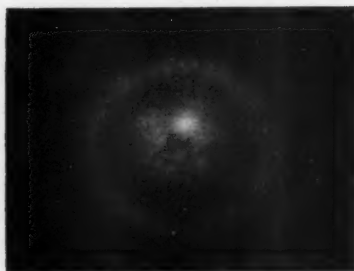


Abb. 4. Dickses Paraffin-Präparat mit Laue-Kreis und Bändern

die Herr Professor Staudinger uns freundlicherweise zur Verfügung stellte, ließen sich keine geeigneten Kristalle herstellen, da dieser reine Kohlenwasserstoff keine Neigung zeigte, sich auf Wasser auszubreiten. (Um Kristalle von Fettsäuren usw. haben wir uns nicht bemüht wegen deren weniger einfachem Bau: monokline Elementarzelle gegenüber orthorhombischer bei Paraffin.)

Die Annahme einer solchen mangelhaften Kristallbeschaffenheit ist durchaus verträglich mit dem Auftreten eines sauberen Punktdiagramms, das mit parallelem Elektronenstrahl zustande kommt — obgleich ein solches Diagramm in der Literatur im allgemeinen als „Einkristall-Diagramm“ bezeichnet wird. Kossel⁹⁾ hat klargelegt, daß gleicher Ablenkswinkel im Beugungsdiagramm im Fall dünner Kristalle nicht notwendig gleiche Kristallstellung voraussetzt. Für dickere Kristalle haben Trillat und Hirsch¹⁰⁾ schon früher überlegt, daß man sich ein solches Punktdiagramm gerade auf Grund von Verbiegungen des Einkristalls zustande gekommen denken kann. Jedenfalls ist ein solches sauber gezeichnetes Punkt- oder Scheibendiagramm kein sicheres Anzeichen für die Einkristallstruktur und ebene Beschaffenheit des durchstrahlten Kristalls, die wir für unsere Versuche brauchen. Wir müssen daher annehmen, daß bei den von uns untersuchten Paraffinkristallen die geforderten Eigenschaften tatsächlich nicht vorhanden sind. Andererseits wird an diesen Überlegungen die Bedeutung der Interferenzstreifen im konvergenten Bündel als eines zweifelsfreien Kriteriums für die Beschaffenheit dünner Kristallschichten deutlich.

2. Brucit

Wenn man mit einem parallelen Elektronenstrahl auf den Rand eines senkrecht zum Strahl stehenden dünnen Brucitkriställchens schießt, trifft man dabei

⁹⁾ W. L. Bragg u. F. Kirchner, *Nature* **127**, 738 (1931); F. Kirchner, *Ann. Physik* (5) **13**, 38 (1932).

⁹⁾ W. Kossel, *Ann. Physik* (5) **40**, 17 (1941).

¹⁰⁾ I. I. Trillat u. Th. v. Hirsch, *Z. Physik* **75**, 784 (1932).

oft winzigste Zäckchen, die dünn genug sind, um ein Punktdiagramm zu liefern. Diese Bereiche waren aber nicht einmal so groß, daß die auf 1μ eingeeengte Konvergenzstelle unseres Strahlenkegels hineingelegt werden konnte. Die übrigen Bereiche unserer Kristalle, die in leuchtenden Interferenzfarben reflektierten, waren zu dick, um Interferenzstreifen zu zeigen. Es ließ sich aber das System der Kikuchi-Linien und -Bänder von Brucit erhalten und daraus die Lage der Netzebenen sowie die Gitterkonstanten in guter Übereinstimmung mit den aus Röntgenuntersuchungen¹¹⁾ gewonnenen Ergebnissen bestimmen.

3. Molybdänglanz

Obwohl die auf Chromschwefelsäure abgeätzten Präparate sich unter dem Mikroskop völlig zerfressen und zerklüftet erwiesen, ließen sich von ihnen mit parallelem Elektronenstrahl ausgedehnte Punktdiagramme erhalten. Wird nun der Parallelstrahl zum Kegel geöffnet, so vergrößern sich die Punkte zu strukturlosen Scheiben, und es entsteht ein ähnliches Diagramm, wie bei Paraffin- oder aufgedampften feinkörnigen Silberschichten. Hier hat man die experimentelle Bestätigung dafür, daß sich solche Diagramme auch mit Kristallen von für unsere Zwecke völlig ungenügender Beschaffenheit erhalten lassen. Ein ebensolches Punktdiagramm lieferte ein durch Abspalten gewonnenes (vgl. S. 22) Kristallblättchen von ungefähr $0,13 \times 0,03$ mm Größe — das in Abb. 2a und 2b wiedergegeben ist, und das, wie man dort sieht, auch nicht von einheitlicher Dicke ist — wenn man den ganzen Kristall in einem breiten, parallelen Elektronenstrahl „badet“.



Abb. 5. Interferenzstreifen im konvergenten Bündel bei Molybdänglanz (MoS_2). Strahlspannung: 78 kV, Kristalldicke ~ 850 ÅE, Abstand Kristall-Platte: 33–34 cm. Vergr. 2fach

Wenn man denselben Kristall mit der sehr feinen Sonde unseres konvergenten Elektronenbündels abtastet, — eine Sonde von mehreren hundertstel Millimeter Durchmesser, wie wir sie mit unserer ersten Versuchsanordnung erreichen konnten, lieferte noch keine sauberen Diagramme — gelingt es, einheitliche Kristallbereiche herauszugreifen und Interferenzbilder zu erhalten wie z. B. Abb. 5 [ein anderes einfaches Beugungsbild dieser Art findet sich in 5)], auf denen scharfe Kikuchi-Linien, Kikuchi-Bänder und die gesuchten Interferenzstreifen parallel der normalen Bragg-Reflexe zu sehen sind. Man sieht sofort, daß die Interferenzstreifen qualitativ die gleichen Eigenschaften haben wie beim Glimmer: In größerer Entfernung vom Bragg-Reflex sind sie annähernd äquidistant, in zweiter Ordnung ist der Streifenabstand halb so groß als in erster, in der Nähe der Bragg-

¹¹⁾ Strukturbericht I (1913–1928) in: Z. Kristallogr. (Erg.-Bd.), 193 (1931).

Reflexe zeigen sie deutliche Abweichungen von der Äquidistanz und beim Überqueren von Bandkanten erleiden die Streifen bleibende seitliche Verschiebungen.

4. Bleijodid

Im Bleijodid haben wir schließlich ein Material in die Hand bekommen, wie wir es gesucht haben: Es gestattet verhältnismäßig am einfachsten von allen neuen Substanzen, Kristallblättchen der verschiedensten Dicken bei gleichzeitig einigermaßen bequem zu handhabender Größe mit allen geforderten Eigenschaften herzustellen. Punktdiagramme, Kreuzgitterdiagramme, Kikuchi-Linien, Kikuchi-Bänder, sowie die gesuchten Interferenzstreifen konnten auf Beugungsbildern erhalten werden. Dabei hat Bleijodid ein bedeutend einfacheres Gitter als Glimmer. Schließlich sind wegen der hohen Ordnungszahl und des entsprechend hohen Streuvermögens seiner Atome interessante große dynamische Effekte zu erwarten. Bleijodid wurde daher eingehender untersucht.

IV. Nähere Untersuchung von Bleijodid

Zunächst wurde zur weiteren Orientierung nach dem aus Röntgenuntersuchungen bekannten Gitterbau des Bleijodids¹²⁾ die Indizierung des Kikuchi-Systems vorgenommen. Abb. 6 zeigt das Netzebenenschema von Bleijodid. Im

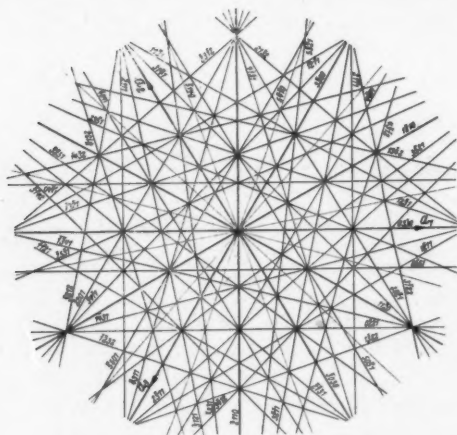


Abb. 6. Netzebenen-Schema von Bleijodid

folgenden werden dann unter 1. bis 3. qualitative Beobachtungen zusammengestellt, während unter 4. der Versuch gemacht wird, die dynamische Theorie auf die Erscheinungen am Bleijodid quantitativ anzuwenden.

1. Intensitätserfüllung der Bänder

Allgemein fällt gegenüber den Aufnahmen an Glimmer die viel stärkere diffuse Untergrundstreuung auf, die sicher mit der höheren Ordnungszahl und dem höheren

¹²⁾ Strukturbericht I (1913—1928); in: Z. Kristallogr. (Erg.-Bd.) 163 (1931).

\backslash (03 $\bar{3}$ 0) \backslash $|$ (11 $\bar{2}$ 0) $|$ / (3030) /

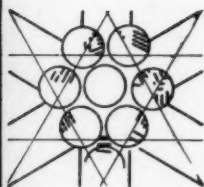
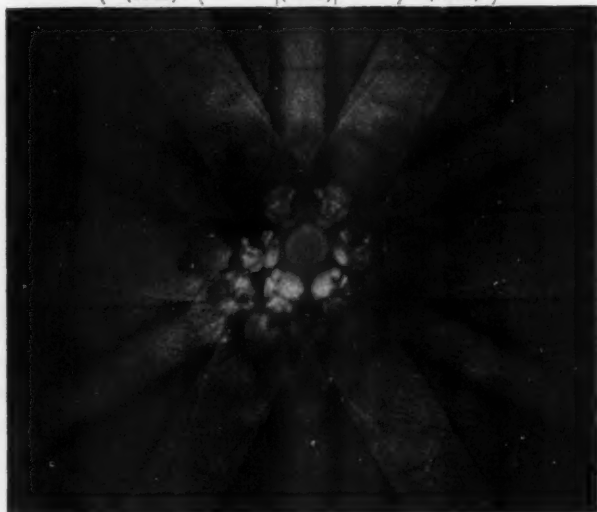


Abb. 7a

Abb. 7. Bleijodid im konvergenten Elektronenbündel, senkrechte Einstrahlung, Dicke 700 ÅE

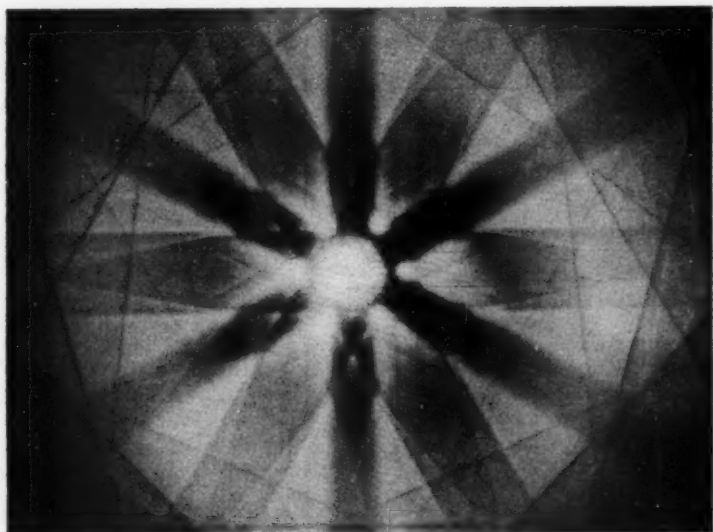


Abb. 8. Wie Abb. 7. Dicke ~ 2000 ÅE

Streuvermögen der Atome im Bleijodid zusammenhängt. Von diesem diffusen Untergrund heben sich nun viel kontrastreicher als dort die Kikuchi-Bänder ab. Man kennt auch von Glimmer her die Erscheinung, daß die Kikuchi-Bänder bei dünnen Blättchen gegenüber dem Untergrund Gebiete darstellen, die bevorzugt mit Intensität beschickt werden, während sie umgekehrt bei dicken Blättchen „verbotene“ oder zum mindesten „gemiedene“ Zonen darstellen. Dieser Umschlag von hellen zu dunklen Bändern beim Übergang von dünnen zu dicken Blättchen fällt beim Bleijodid besonders in die Augen und ist an zahlreichen

Gegenüberstellungen zu sehen, von denen wir in Abb. 7 (700 ÅE) und Abb. 8 (~ 2000 ÅE) ein Beispiel geben. Alle Aufnahmen an dem 2000 ÅE dicken Präparat (Abb. 8-10, 15)



Abb. 9. Bleijodid. Dicke ~ 2000 ÅE. Absorption der Primärintensität in Kikuchi-Bändern

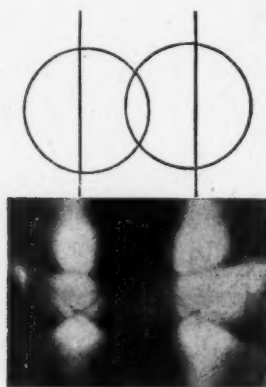


Abb. 10. Dasselbe. Veränderte Einstrahlrichtung

zeigen, daß die Abneigung der durch die dunklen Bänder gekennzeichneten Gebiete, Intensität aufzunehmen, so groß ist, daß nicht nur starke Reflexe beim Eintritt in ein solches Gebiet abgeschnitten werden, sondern daß diese Bänder selbst bei direkter Einstrahlung deutlich nicht alle Intensität aufnehmen: In Abb. 9 sind der Primärfleck (rechts unten) und die starken Sekundärflecke von beiden Seiten durch die schmalen dunklen Bänder abgeschnitten. Selbst die zweite und dritte Ordnung der schmalen Bänder stellt hier noch eine deutliche Intensitätsstufe im Primärfleck dar. In Abb. 10 werden der ursprünglich einheitlich zusammenhängende Primär- und Sekundärfleck (s. Schema) sogar zerteilt, indem an manchen Stellen überhaupt keine Intensität aufgenommen bzw. durchgelassen wird, und dafür an anderen Stellen, an denen das Verbot etwas gelockter erscheint, um so stärker hervorquillt. Interessanterweise findet sich dieses Verschlucken der Primärintensität hinter dunklen Bändern aber nicht nur bei dicken Präparaten, die schon im Streuuntergrund dunkle Bänder zeigen. Die Aufnahme

Abb. 11 wurde an einem wesentlich dünneren Blättchen ($\sim 1300 \text{ \AA E}$) gemacht, bei dem die Streuelekttronen noch helle Bänder auf dunklem Grund erzeugen, wie man besonders im oberen Teil der Aufnahme sieht. Um den direkt in ein Band eingeschossenen Primärfleck aber ist das Band auch hier dunkel gegenüber der Umgebung: Es ist, als sträubte sich das Band gegen ein Übermaß an Intensität, wie sie ihm im Primärstrahl angeboten wird. Abb. 21 zeigt an demselben Blättchen den Primärstrahl zur Hälfte in das (0330)-Band, zur anderen Hälfte neben das Band gesteuert. Auch der „dunkle Stern“ auf Abb. 12 und der „Zen-



Abb. 11. (1300 \AA E)

Wie Abb. 9 und 10. Einstrahlung in ein Band



Abb. 12. (700 \AA E)

tralstern“ auf Abb. 7, der den Hintergrund für den Primärfleck und die sechs stärksten Sekundärflecke bildet, liefern Beispiele für die beschriebene Erscheinung¹³⁾.

Nicht nur an dieser, sondern allgemein hat man den Eindruck, daß alle Erscheinungen an den schmalen Zentralbändern noch krasser auftreten, als an den breiten — was sicher damit zusammenhängt, daß diesen Reflexen auch stark verschiedene Potentialwerte zuzuordnen sind ($V_{0330} = 4,5 \text{ Volt}$, $V_{1120} = 7,7 \text{ Volt}$, vgl. Abschn. IV, 4, b). So sehen auf Abb. 8 die schmalen Bänder bei großen Dicken deutlich noch dunkler aus als die breiten, und zugleich sind sie bei ganz geringen Dicken (Abb. 14, siehe Abschn. IV, 3) die ersten, die überhaupt — als helle Bänder — auftreten. Ferner fällt die weiche Kontur (breite Bragg-Kante) der schmalen Bänder auf allen Aufnahmen auf, am stärksten wohl auf Abb. 16, die an sich besonders scharf gezeichnet ist. Demgegenüber bemerkt man, daß

¹³⁾ Weiterhin wird immer die sechszackige Figur, die in der Gegend der senkrechten Einstrahlrichtung durch das Überschneiden der Prismenbänder zustande kommt, als der „Zentralstern“ oder kurz als der „Stern“ bezeichnet werden. Der eben außerdem genannte „dunkle Stern“ ist ein anderer.

zwar bei großen Dicken und dunklen Bändern die schmalen Bänder vorherrschen (Abb. 8), aber im Gegensatz dazu bei kleineren Dicken und hellen Bändern (Abb. 7) hinter den breiten, nunmehr durchgehenden, zurücktreten.

2. Entwicklung des Interferenzbildes mit abnehmender Dicke

Neben den Intensitätsverhältnissen der Bänder sind noch weitere Veränderungen des Interferenzbildes, wenn man zu immer geringeren Kristalldicken übergeht, am Bleijodid besonders gut zu beobachten. Abb. 7 zeigt im Vergleich mit Abb. 8 deutlich die Verbreiterung des nullten Hauptmaximums der dritten Laueschen Interferenzfunktion mit der Abnahme der Zahl der Streuzentren in der Strahlrichtung⁹⁾: Um die Primärscheibe ist noch ein ganzer Kranz von Reflexscheiben kräftig sichtbar. Abb. 13 zeigt eindrucksvoll, wie alle Linien bei kleinen Dicken breit und weich werden. Abb. 14 ist schließlich das Beugungsbild

(11 $\bar{2}$ 0)

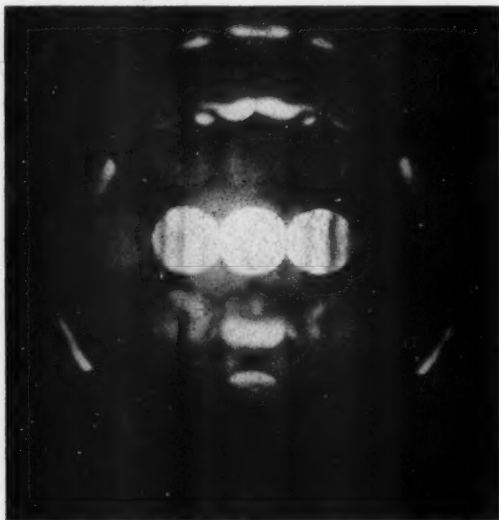


Abb. 13. Verbreiterte Reflexe bei geringen Kristalldicken: Bleijodid, Dicke $\sim 550 \text{ \AA}$

eines Kristalls, der so dünn ist, daß er innerhalb der sehr weit ausgedehnten nullten Ordnung praktisch ein reines Kreuzgitterbild zeigt. Jegliche Feinstruktur innerhalb der Scheiben ist verschwunden, weil die Dicke zu gering geworden ist, und nur die kräftigsten (schmalen!) Kikuchi-Bänder deuten sich eben erst an — sehr schwach, da überhaupt noch kaum Intensität diffus gestreut wird, und sehr unscharf wegen der Kürze der beteiligten Netzebenen. Auffallend ist die Ähnlichkeit dieses Beugungsbildes mit dem als Abb. 3 gezeigten von Paraffin, oder dem von abgeätzten Molybdänglanzkrystallen oder dem in Arbeit²⁾ abgebildeten von aufgedampften dünnen Silberschichten. Im Gegensatz zu dort ist man hier sicher, daß man es wirklich mit dem Beugungsbild eines Einkristalls zu tun hat.

Das Exemplar war ein winziges, aber regelmäßig begrenztes Kristallblättchen, das im auffallenden Licht golden reflektierte, im durchscheinenden Licht einheitlich schwarz-grau aussah und auf seinem Kollodiumhäutchen als Träger unter dem Binokular-Mikroskop geradezu vorbildlich glatt und plan gespannt anzusehen war. Vor allem aber spricht die Tatsache, daß bei dieser geringen Dicke überhaupt schon Kikuchi-Bänder auftreten — die eine kristallfeste Erscheinung sind — dafür, daß hier eine sehr regelmäßige Anordnung der Streuzentren vorliegt. Der Vergleich all dieser Beugungsbilder bestärkt uns in der Meinung, daß man aus einem solchen „Einkristall“-Bild allein keine Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des durchstrahlten Kristalls ziehen kann.

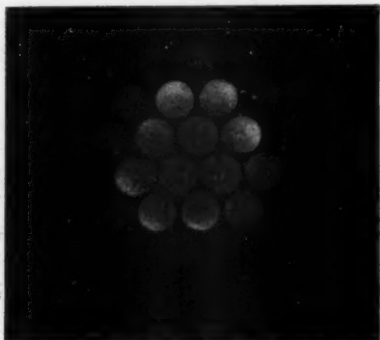


Abb. 14. Sehr dünner Bleijodid-Einkristall im konvergenten Bündel

3. Koppelungserscheinungen

Besonders in der Nähe der senkrechten Einstrahlrichtung, am „Stern“⁽¹³⁾, machen sich starke Koppelungserscheinungen geltend.

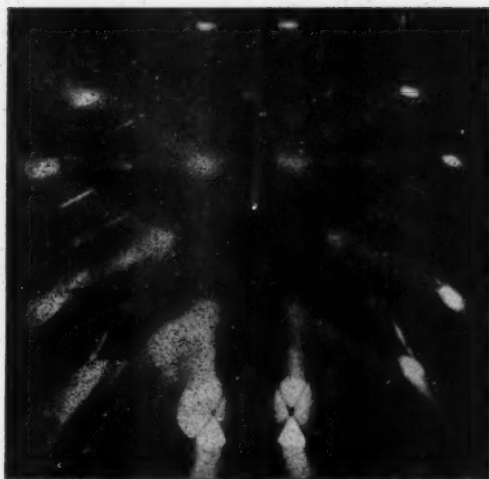


Abb. 15. ($\sim 2000 \text{ \AA}$ E). Koppelungserscheinungen bei Bleijodid. Nahezu senkrechte Einstrahlung

Die Intensität wird aus dem Primärstrahl so kräftig in eine oder mehrere Reflexionsrichtungen umgesteuert, daß es häufig schwer ist — auch wenn keine Solarisation auf der Platte eingetreten ist — Primär- und Sekundärfleck in der

Intensität zu unterscheiden (Abb. 9, 15, 17, 18). Aus der Reflexionsrichtung wird, wenn es weitere Reflexionsmöglichkeiten gibt, kräftig weiterreflektiert (Abb. 15, 17).

Auch außerhalb des Primärstrahls tritt hier das für die Koexistenz mehrerer Bündel charakteristische Umbiegen und Ausweichen von Reflexionslinien auf,

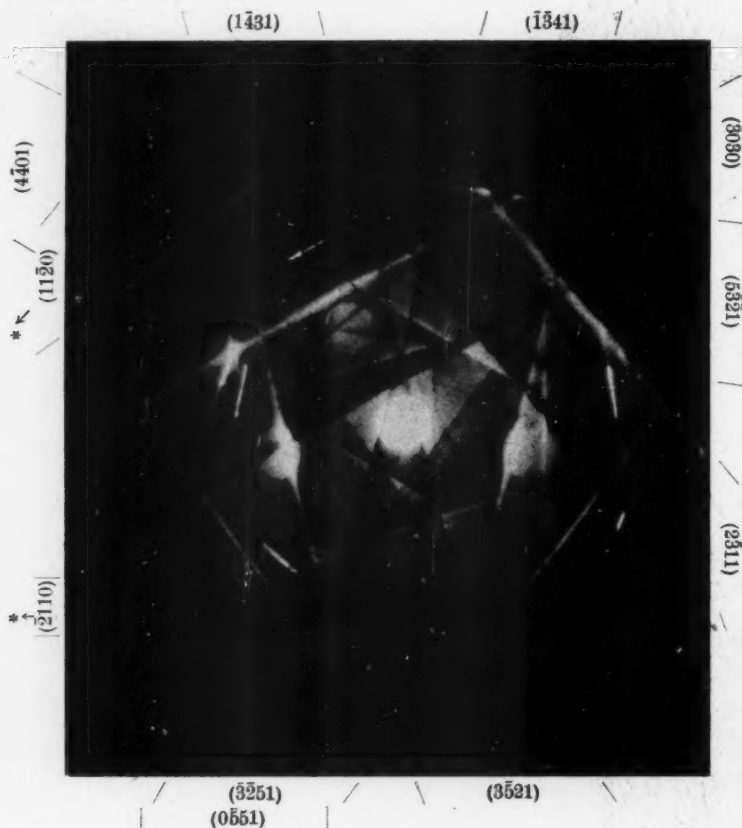


Abb. 16 ($\rightarrow*$: Zum Stern)
Koppelungserscheinungen bei Bleijodid. Schräge Einstrahlung

besonders auffällig an den Schnittpunkten der schmalen und der breiten Zentralbänder und des (1450)- bzw. (4150)-Bandes (bzw. der durch zyklische Vertauschung der Indizes aus ihnen hervorgehenden) — siehe z. B. auf Abb. 15 im Haupt-Reflexionsfleck sowie die gabelförmigen nächst starken Reflexe (Hinweis durch Pfeile); auch in Abb. 8 und anderen an den entsprechenden Stellen; ferner in Abb. 16 an der im dazugehörigen Schema Abb. 16a durch „1“ gekennzeichneten Stelle.

Eine bemerkenswerte Erscheinung ist in Abb. 16 an der Stelle zu beobachten, die im Schema Abb. 16a durch „2“ angegeben ist: An einer Stelle, an der drei reflektierte Bündel nahezu koexistent sind, setzt die Reflexion in einer der drei Richtungen vollkommen aus. Die Aufnahme Abb. 16, die besonders gut und scharf gezeichnet ist — sie wurde im Gegensatz zu den anderen Aufnahmen an Bleijodid mit der 1μ feinen Strahlsonde hergestellt — zeigt auch sonst noch eine Reihe interessanter Erscheinungen, die hier nicht alle einzeln beschrieben werden sollen.

Das wechselseitige Zusteuern der Intensität in den verschiedenen Reflexionsrichtungen macht sich auch darin bemerkbar, daß sich häufig in ein und demselben Reflexionsfleck mehrere Systeme von Interferenzstreifen finden, die zu verschiedenen Reflexionsrichtungen gehören (Abb. 17, Schema Fleck P und 3), oder daß ein Streifensystem von einer in eine andere Reflexionsrichtung umbiegt (Fleck 3, 4, 5). In besonderem Maße erscheinen die sechs Reflexionsrichtungen in der unmittelbaren Umgebung der senkrechten Einstrahlrichtung miteinander gekoppelt (Abb. 7, Schema dazu: Abb. 7a). Hier macht sich in jedem einzelnen Fleck eine große Zahl von Reflexionsrichtungen nebeneinander geltend. Dabei ist auffallend, daß die Richtung der Interferenzstreifen, soweit sie deutlich zu erkennen ist, in der Mehrzahl auf die Reflexion an den breiten Zentralbändern hinweist. Die Reflexion der Primärscheibe in jede der sechs Sekundärscheiben geht dagegen immer über ein schmales Band. In den Interferenzstreifen macht sich demnach überwiegend das gegenseitige Zustrahlen von sekundären Bündeln geltend. Die

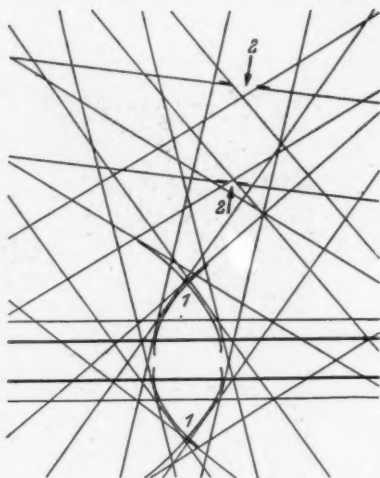


Abb. 16a. Verkleinertes Schema zu Abb. 16

(1341)

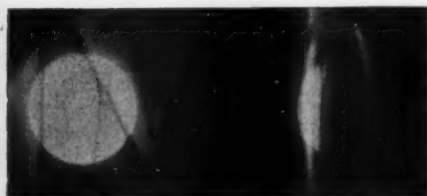


Abb. 16b. Interferenzstreifen am (1341)-Band bei Bleijodid. $U = 75,2$ kV; Abstand Kristall-Platte = 336 mm; Vergr. 3,07fach

Zuordnung dieser und ähnlicher Streifen — z. B. auch der vielfältig entwickelten Erscheinungen, wie sie in den Reflexen der Abb. 9 oder der Abb. 18 zu beobachten sind — zu den einzelnen Reflexen ist noch nicht völlig geklärt. Desgleichen ist die Bedeutung der Linien noch unklar, die auf Abb. 7 und 13 parallel zu den durch die (1120)-Netzebenen diktierten Reflexionsrichtungen laufen. In Abb. 7 erwecken sie den Eindruck, als handele es sich um innere Ordnungen des Reflexes. Diese Vorstellung ist aber mit der Indizierung

(11 $\bar{2}$ 0) des Reflexes, die von der aus Röntgenuntersuchungen bekannten Gitterstruktur hergeleitet wurde, nicht verträglich. Außerdem würde man dann keine Linie in der Mitte des Bandes erwarten. Bei der Betrachtung der Abb. 13 kommt man auf den Gedanken, daß es sich um durchlaufende Nebenminima von der Art der Interferenzstreifen handeln könnte. Der Eindruck, daß es sich um durch-

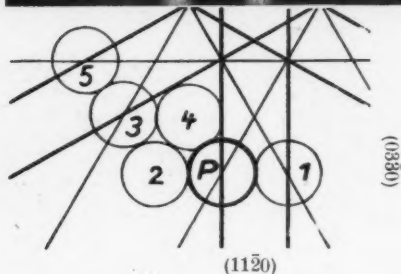
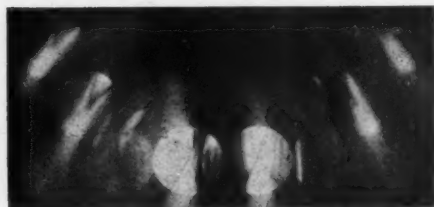
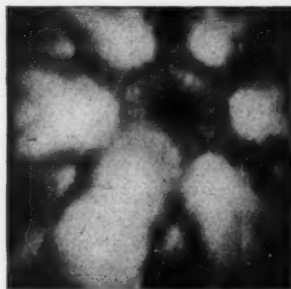


Abb. 17. Bleijodid. Umsteuern der Intensität

laufende Linien handelt, kann auch dadurch vorgetäuscht sein, daß bei diesem dünnen Präparat die Reflexe des Kreuzgitters eine größere Umgebung um den Primärfleck dicht an dicht bedecken,



↑
Primärfleck

Abb. 18. Bleijodid. Fast senkrechte Einstrahlung

und die Nebenminima bei genauem Zusehen nur in den Reflexscheiben zu finden sind und von Reflexscheibe zu Reflexscheibe fortgesetzt werden. Für die Linien auf Abb. 7 würde sich aus dieser Deutung aber eine Präparatdicke ergeben, die gar nicht mit dem aus anderen Aufnahmen an demselben Präparat berechneten Wert übereinstimmt.

4. Interferenzstreifen

Um den Grundvorgang zu isolieren, der zum Auftreten von Interferenzstreifen führt, mußten weniger symmetrische Stellen aufgesucht werden, an denen die gegenseitige Koppelung weniger stark eingreifen kann. Doch lassen sich nur mit Mühe solche Stellen finden. Abb. 16b (Ausschnitt aus 16) zeigt ein Beispiel, an dem das weitgehend realisiert ist, allerdings an dem völlig unsymmetrischen (1 $\bar{3}$ 41)-Band. Von größerem Interesse sind die den Hauptnetzebenen des Kristalls zugehörigen Bänder. An ihnen lassen sich Anteile herausfinden, an denen eine klare Streifung parallel zu einem Hauptreflex deutlich ausgebildet ist.

a) Prüfung der kinematischen Beziehungen^{2) 4)}

Die Abb. 19 bis 21 demonstrieren die Abhängigkeit der Streifenbreite von der Kristalldicke, Abb. 22 im Vergleich mit Abb. 20 die Abhängigkeit von der Bandbreite (α_0). Auch hier bestätigen sich zunächst die einfachen kinematischen

Beziehungen, die zuerst an Glimmer geprüft worden sind. Daher wurden nunmehr auch hier die Blättchendicken aus den Streifenabständen bestimmt. [Allein die Streifenabstände am (11 $\bar{2}$ 0)-Band, dem schmalen Zentralband, wurden dabei

(03 $\bar{3}$ 0)

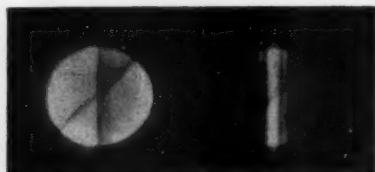


Abb. 19. 700 ÅE. Vergr. 2,7fach.
Abst. 268 mm

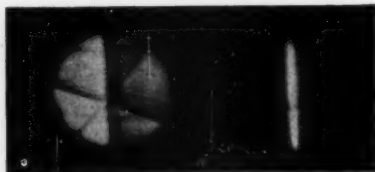


Abb. 20. 1000 ÅE. Vergr. 2,7fach

(11 $\bar{2}$ 0)

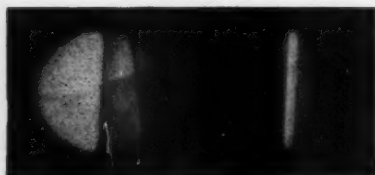


Abb. 21. 1300 ÅE. Vergr. 2,7fach

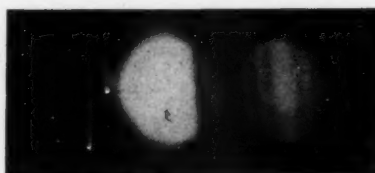


Abb. 22. 1000 ÅE. Vergr. 2,7fach

Abb. 19-22. Bleijodid. Interferenzstreifen bei verschiedenen Kristalldicken und verschiedenen Bändern

nicht mit berücksichtigt, weil sie immer herausfallend kleine Dickenwerte ergaben. Hier machen sich offenbar dynamische Wirkungen (siehe unten) besonders stark bemerkbar.] Wir geben aus diesem Material eine Übersichtstabelle der für die hier wiedergegebenen Figuren verwendeten Kristallblätter.

Tabelle 1

Präp. Nr.	Dicke ¹⁴⁾ ÅE	Interferenzfarbe				Fläche ¹⁵⁾ mm	Abb. Nr.
		in Reflexion	in Durchsicht				
1	~2000	rot	grün			0,8 × 0,8	8—10,15
2	1300	blaugrün	orange				11,21
3	1100	blaugrün	orange				16,17
4	1000	rot	grün				20,22
5	700	gelbrot	graugrün				19,23
6	~ 550		grauviolett			0,15 × 0,15	13
7	~ 400	golden	schwarzgrau	steigende Licht- durchlässigkeit	steigende Elektronen- durchlässigkeit		14

b) Dynamische Effekte

Auch beide Arten von Dispersionserscheinungen finden sich hier wieder: Abb. 23 zeigt besonders stark das seitliche Verschieben der Interferenzstreifen

¹⁴⁾ Hier wirkt die Dicke des tragenden Kollodiumhäutchens mit.

¹⁵⁾ Bei Kristallen mit natürlich gewachsenen Begrenzungsflächen.

beim Übergang in ein anderes Band, was auch auf den Abb. 16 und 19 schon zu beobachten ist. Weiterhin wurde die auch schon am Glimmer behandelte Dispersionserscheinung, die Abweichung von der Äquidistanz der Interferenzstreifen in der Nähe der normalen Reflexionsrichtung eingehender studiert:

Mac Gillavry hat diese Erscheinung bei Glimmer aus der Betheschen dynamischen Theorie gedeutet³⁾. Die von ihr abgeleitete Formel für die Streifenabstände

$$\varepsilon_m = \pm d_{hkl} \sqrt{\frac{m^2}{D^2} - \frac{v_{hkl}^2}{4\pi^2 \lambda^2}}$$

ε_m = Winkel des m. Nebenminimums gegen die Bragg-Richtung,

d = Gitterkonstante,

m = Laufzahl,

D = Dicke des Kristalls,

v_{hkl} = Glied der Fourier-Entwicklung des Kristallpotentials,

$$\lambda = \frac{2\pi}{\kappa}$$

erlaubt es, aus der Streifenlage den Strukturfaktor des zugehörigen Reflexes

$V_{hkl} = \frac{h^2}{8\pi^2 m e} \cdot v_{hkl}$ zu berechnen. Da sich die dynamischen Effekte mit wachsender

(0350)

Ordnungszahl steigern sollten, war es von Interesse, ihrem Auftreten bei Bleijodid nachzugehen.

An der besonders scharf gezeichneten Aufnahme Abb. 16b fällt auf, wie gut äquidistant die vielen äußeren Nebenminima liegen, und wie genau die beiden innersten Minima gerade das Doppelte dieses Abstandes voneinander haben. Auf den ersten Anblick erscheint dieser Fall also geradezu als Schulbeispiel für kinematisches Verhalten (Meßdaten Tabelle 2).

Trägt man graphisch ε_m als Funktion von m auf oder ε_m^2 als Funktion von m^2 (siehe weiter unten, Abb. 25), so liegen die Meßpunkte gut auf einer Geraden, die praktisch durch den Null-

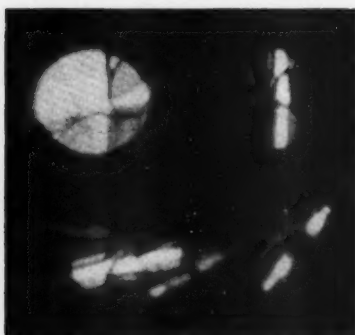


Abb. 23. Streifenverschiebungen bei Bleijodid. 700 ÅE. Vergr. 2,7fach

punkt geht. Würde man aus dem hier vorliegenden Streifenverlauf den Strukturfaktor des Reflexes ausrechnen wollen, wie Mac Gillavry es angegeben hat, dann käme man praktisch auf einen Wert von 0 Volt.

Das ist erstaunlich, weil man bei diesem schweratomigen Material besonders starke dynamische Wechselwirkung und hohe Potentiale erwartet: Aus dem Kristallbau berechnet man mit Hilfe der Poissonschen Formel $V_{1314} = 3,3$ Volt. Setzt man dies in die Bethesche dynamische Theorie in der Näherung von Mac Gillavry ein, dann ergibt sich, daß bei der hier vorliegenden Strahlspannung $U = 75,2$ kV ($\lambda = 0,0432$ ÅE) die innersten Nebenminima gerade bei einer Dicke

$$D_0 = 1050 \text{ ÅE}$$

in die Mitte gerückt sein sollten.

(3211)

Tabelle 2. Streifenabstände auf Abb. 16b

m	1	2	3	4	5
ε_m (Mittel aus 3 Messungen)	1,3 ₅	2,7 ₆	4,1 ₇	5,5 ₀	6,8 ₃
M. F. M. ¹⁶⁾	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,06$	$\pm 0,13$
$\Delta \varepsilon_m$	1,3 ₅	1,4 ₁	1,4 ₁	1,3 ₃	1,3 ₃
ε_m^2	1,8 ₂	7,6 ₁	17,4	30,2	46,6

Zahlen in Millimeter auf der 4,09fachen Vergrößerung

Andererseits errechnet man aus dem gut äquidistanten Streifenabstand der Aufnahme in guter Übereinstimmung aus vier Reflexen, die auf der Übersichtsaufnahme Abb. 16 sichtbar sind, $D = 1100 \text{ \AA}$. Demnach hätte der Kristall eine Dicke, bei der der Hauptreflex nach der dynamischen Theorie gerade durch ein tiefes Minimum aufgespalten sein sollte, während er auf der Aufnahme, wie wir feststellten, völlig das bei kinematischem Verhalten gewohnte Bild zeigt.

Durch diese Überlegungen argwöhnisch gemacht, kann man auf der Aufnahme bei genauem Hinsehen auch ein schwaches Intensitätsminimum in der Mitte erkennen. Aus der Tatsache, daß es nur schwach zu erkennen ist, muß man nun aber — wenn man es für echt hält, und nicht annimmt, daß es durch Solarisation der Platte vorgetäuscht ist — den umgekehrten Schluß ziehen wie vorher, nämlich, daß das Hineinlaufen der Minima in die Mitte schon bei einer geringeren Dicke vor sich gegangen ist, als sie hier vorliegt — d. h., daß das dynamische Verhalten hier stärker ist, als durch die Formel angegeben wird. Dem widerspricht der äquidistante Streifenverlauf, der auf der Aufnahme zu sehen ist und der zunächst auf weitgehend kinematisches Verhalten hindeuten scheint, nicht, denn tatsächlich kann man einen solchen auch dynamisch deuten:

In Abb. 24 ist für jede Kristalldicke D — gemessen in Vielfachen der kritischen Dicke D_0 — der Winkel ε aufgetragen — gemessen in Vielfachen der für die gleiche Dicke bei kinematischem Verhalten bestehenden Streifenentfernung $\Delta \varepsilon_{kin}$ — und zwar einmal ε bei rein kinematischem Verhalten, und zum anderen ε , wie man es bei dynamischem Verhalten nach der Betheschen Theorie in der Näherung von Mac Gillavry erwarten sollte. Im ersten Fall ergeben sich bei dieser Normierung parallele Geraden im konstanten Abstand 1 voneinander. Man kann aus der Darstellung für jede Dicke die Streifenbreite bei dynamischem Verhalten direkt in Bruchteilen der Streifenbreite bei kinematischem Verhalten

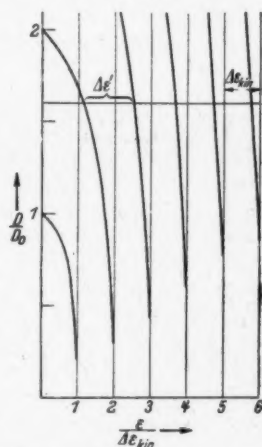


Abb. 24. Streifenbreiten für verschiedene Kristalldicken nach der kinematischen und nach der dynamischen Theorie

¹⁶⁾ Mittlerer Fehler des Mittelwerts.

ablesen¹⁷⁾. Man sieht noch einmal vor sich, daß die dynamische Theorie bei kleinen Dicken — ungefähr bis zu $0,3 D_0$ — denselben äquidistanten Verlauf der äußeren Streifen und doppelten Abstand der beiden innersten Streifen voneinander fordert, wie die kinematische Theorie, während sie bei größeren Dicken ein Zusammenrücken der inneren Streifen und Größerwerden der nächst folgenden Streifenabstände erwarten läßt. Man sieht aus der Darstellung aber weiter, daß nach der dynamischen Theorie bei einer noch größeren Dicke — ungefähr dem 1,6fachen von D_0 — noch einmal eine annähernd äquidistante Streifenfolge mit doppeltem innersten Abstand möglich ist, die den Erscheinungen bei kinematischem Verhalten täuschend ähnlich sieht. Der äquidistante Streifenabstand, den man hier mißt, ist aber größer als derjenige, der bei echtem kinematischem Verhalten auftreten würde und der dem Abstand der parallelen Geraden entspricht. Das muß man bei der Dickenbestimmung aus dem Streifenabstand beachten. Wir bestimmten vorher die Kristalldicke aus der Formel $D = \frac{d}{\Delta \epsilon'}$, die rein kinematisches Verhalten voraussetzt. Es kommt bei einer Dickenbestimmung also darauf an, aus der vorliegenden Streifenfolge möglichst genau die Streifenbreite bei kinematischem Verhalten zu ermitteln. Das wird am genauesten gelingen, wenn man das ϵ_m eines weit außen liegenden Streifens ausmißt und durch m dividiert. Denn die weit von der Bragg-Kante entfernt liegenden Streifen werden am wenigsten von der dynamischen Wechselwirkung beeinflusst, und mit wachsendem m wird der m -Streifen, von der Bragg-Kante aus gerechnet, immer näher bei dem m -fachen der kinematischen Streifenbreite liegen. Wenn man sich dabei nun in der Laufzahl irrt, weil man nicht beachtet, daß die innersten Streifen mit der Laufzahl $m = 1$ schon in die Bragg-Richtung hineingerückt sind, errechnet man einen zu großen Wert

$$\Delta \epsilon' = \epsilon_m : (m - 1)$$

an Stelle der wahren Streifenbreite bei kinematischem Verhalten

$$\Delta \epsilon_{kin} = \epsilon_m : m \quad m > 1.$$

Um die Größe des Fehlers in einem praktischen Fall zu beurteilen, betrachte man die Verhältnisse an der normierten graphischen Darstellung bei $D = 1,6 D_0$: Der fünfte sichtbare Streifen gehört zu der Laufzahl $m = 6$. Übersieht man dies und glaubt, mit $m = 5$ zu tun zu haben, so errechnet man den zu großen Wert:

$$\Delta \epsilon' = \epsilon_6 : 5 = 5,75 : 5 = 1,15,$$

während man die kinematische Streifenbreite richtiger berechnen sollte:

$$\Delta \epsilon_{kin} \sim \epsilon_6 : 6 = 5,75 : 6 = 0,96.$$

Auch bei dieser Rechnung macht man noch einen Fehler — wenn auch schon einen kleineren als im ersten Fall — weil bei dieser Dicke ϵ_6 noch nicht ganz den Wert erreicht hat, den es bei kinematischem Verhalten einnehmen würde. Man kann aus der normierten graphischen Darstellung aber sofort ablesen, daß man den genauen Wert für die Streifenbreite bei kinematischem Verhalten erhält als

$$\Delta \epsilon_{kin} = \epsilon_6 : 5,75 = 5,75 : 5,75 = 1,00.$$

Nimmt man nun an, daß die äquidistanten Streifen der Abb. 16b in dieser Weise

¹⁷⁾ Wie in der Arbeit ¹⁸⁾ sind auch hier die Dicken vertikal und die ϵ horizontal aufgetragen.

¹⁸⁾ W. Kossel, Naturwiss. 31, 323 (1943).

dynamisch zu deuten sind, so erhält man an Stelle von

$$\Delta e' = 7,85 \text{ mm} : 5 = 1,57 \text{ mm}$$

und der daraus berechneten Dicke $D' = 1100 \text{ \AA E}$

$$\Delta e_{\text{kin}} = 7,85 \text{ mm} : 5,75 = 1,37 \text{ mm}$$

und daraus eine korrigierte Dicke $D = 1300 \text{ \AA E}$.

Aber auch dadurch, daß man diese Möglichkeit in Betracht zieht, gelingt es nicht, Experiment und Theorie in Übereinstimmung miteinander zu bringen. Denn nach den eben angestellten Überlegungen sollte diese Dicke von $1300 \text{ \AA E} = 1,6 D_0$ sein, während D_0 auf der anderen Seite zu 1050 \AA E berechnet wurde. Außerdem wurde die Dicke aus vier verschiedenen Reflexen in guter Übereinstimmung zu 1100 \AA E gefunden, während sich die dynamischen Effekte an verschiedenen Reflexen verschieden stark bemerkbar machen müßten. Dabei ist noch zu bemerken, daß einer der ausgewerteten Reflexe weit ab von der normalen Spiegelungsrichtung liegt (etwa $m = 3$ bis $m = 11$), so daß man hier schon mit großer Wahrscheinlichkeit damit rechnen kann, daß die Streifenabstände den kinematischen Wert erreicht haben.

Insgesamt zeigen diese Überlegungen also, daß es zwar nicht unmöglich erscheint, den hier vorliegenden Streifenverlauf dynamisch zu deuten, wie es bei diesem schweratomigen Material nahe liegt, daß die dynamische Theorie in der Näherung von Mac Gillavry aber quantitativ versagt.

Schneller als durch die eben angeführten Rechnungen kann man die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie an Hand einer graphischen Darstellung übersehen: Trägt man in der Art, wie Kossel und Möllenstedt die Formel von Mac Gillavry geprüft haben¹⁹⁾, e_m^2 als Funktion von m^2 auf, zunächst für den Fall, daß der erste sichtbare Streifen zu der Laufzahl $m = 1$ gehört (Abb. 25), dann liegen die Meßpunkte gut auf einer Geraden (ausgezogen), ergeben aber wider Erwarten einen unmeßbar kleinen Potentialwert — wie schon oben erwähnt wurde. Trägt man nun die Werte auf für den Fall, daß der erste sichtbare Streifen zu $m = 2$ gehört (ebenfalls Abb. 25), dann zeigen die Meßpunkte deutlich eine systematische Abweichung von dem linearen Verlauf, die außerhalb der Meßgenauigkeit liegt. (Der mittlere Fehler der Mittelwerte ist so klein, daß er praktisch nur bei dem letzten Meßpunkt, der schon sehr ungenau auszumessen ist, eingezeichnet werden kann — durch den kurzen, dicken, vertikalen Strich). Legt man trotzdem durch die Meßpunkte eine möglichst gut angepaßte gerade Linie (gestrichelt), so erhält man aus deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Potentialwert $V = 4,9$ Volt, der weit außerhalb der Meß- und Zeichengenauigkeit

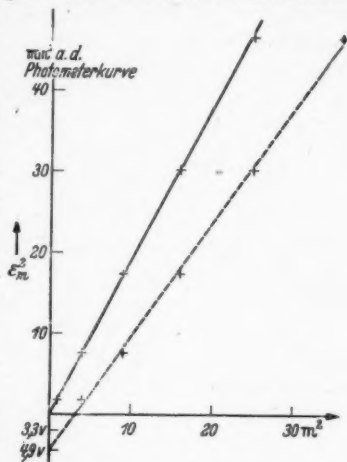


Abb. 25. Graphische Prüfung der dynamischen Theorie an Hand der gemessenen Streifenbreiten am (1341)-Band

¹⁹⁾ W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5), 42, 287 (1942).

größer ist, als der aus dem Kristallbau errechnete (3,3 Volt). Der experimentelle Befund ist also in keinem Fall mit der Theorie in Übereinstimmung zu bringen.

Der Streifenverlauf am breiten Zentralband (0330) bestätigt das Nicht-Genügen der Theorie im Fall des Bleijodids: Ausgewertet wurden Abb. 19 und zwei weitere Aufnahmen an verschiedenen Stellen dieses Bandes. Auch hier fällt die gute Äquidistanz der Streifen und die fast doppelte Breite des innersten Maximums auf, und man vermutet wieder auf den ersten Blick weitgehend kinematisches Verhalten (Meßdaten Tabelle 3).

Tabelle 3
(zu Abb. 19)

m	1	2	3	4	5
ε_m (Mittel aus 3 Aufnahmen)	3,63	7,83	11,96	15,90	19,85
M. F. M. ¹⁴⁾	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,07$	$\pm 0,00$	$\pm 0,05$
$\Delta \varepsilon_m$	3,6 ₃	4,2 ₀	4,1 ₃	3,9 ₄	3,9 ₅

Zahlen in halben Millimetern auf der vierfachen Vergrößerung

ε_m als Funktion von m aufgetragen (Abb. 26) zeigt in der Tat, daß die Meßpunkte gut auf einer Geraden liegen. Aus dem Streifenabstand errechnet man übereinstimmend mit dem Wert aus andere Reflexen eine Dicke

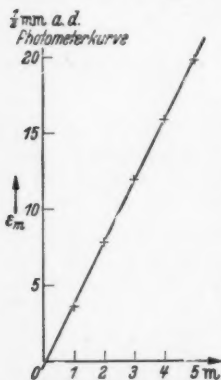


Abb. 26. Wie Abb. 25
am (0330)-Band

$$D \sim 700 \text{ \AA}.$$

Auf der anderen Seite berechnet man indes aus dem Kristallbau einen Strukturfaktor für das (0330)-Band $V_{(0330)} = 4,5$ Volt und damit aus der dynamischen Theorie bei einer Strahlspannung $U = 62,0$ kV ($\lambda = 0,0478$ Å):

$$D_0 = 700 \text{ \AA}.$$

Wiederum sollten also die innersten Nebenminima gerade bei der beobachteten Dicke in die Mitte gerückt sein, wovon auf den Aufnahmen keine Andeutung zu bemerken ist.

Einen weiteren Einblick ergibt der Übergang von diesen Aufnahmen bei 700 Å (z. B. Abb. 19) zu höheren Dicken: Abb. 20 (dasselbe Band, Dicke 1000 Å — aus mehreren verschiedenen Reflexen bestimmt) und Abb. 21 (dasselbe Band, Dicke 1300 Å). Nun findet man das erwartete Hineinrücken der innersten sichtbaren Streifen. Indes wird die Mitte erst etwa in der letzten Aufnahme, d. h. bei etwa dem Doppelten der von der Theorie vorausgesagten Dicke erreicht.

Heidenheim (Brenz), Lichtensteinstraße 5

(Bei der Redaktion eingegangen am 11. 1. 1945.)

Beobachtungen an dynamischen Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel II

Von Ilse Ackermann

(Mit 16 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Da die im konvergenten Elektronenbündel an Bleijodid gefundenen dynamischen Erscheinungen — wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde — von der Betheschen Theorie in der Näherung von Mac Gillavry merklich abweichen, wurden sie nun bei leichten Atomgewichten an dem versuchstechnisch am besten zugänglichen Material, Glimmer, eingehender beobachtet.

Zunächst wird die Strahlspannung variiert; die innersten Minima rücken im erwarteten Spannungsbereich in die Mitte. Zu schärferer Prüfung wird bei einer für genaue Ausmessung besonders geeigneten Dicke (850 \AA) und Strahlspannung (76 kV) die Lage aller Nebenminima festgestellt. Nun zeigt sich eine systematische Abweichung der Meßwerte von dem Verlauf, den die Theorie in der bisher angewandten Näherung angibt. Als nächstes ist also eine weitere Verfeinerung der Theorie erwünscht, um die Geometrie des Beugungsmusters voll zur Ermittlung von Strukturfaktoren einsetzen zu können.

I. Einleitung

Die vorangehende Arbeit hat ergeben, daß das neu für die Methode der Elektronenbeugung im konvergenten Bündel¹⁾ zugänglich gemachte Material Bleijodid gegenüber dem Glimmer eine Reihe von Erscheinungen stärker herausgebracht hat, die mit dem stärkeren Streuvermögen zusammenhängen. Vieles ist noch zu klären, manches — wie die Erscheinungen bei senkrechter Einstrahlung — ist auch durch die stärkere Wechselwirkung geradezu unübersichtlicher geworden. Wertvoll ist vor allem, daß der Gültigkeitsbereich der bisher vorliegenden Theorie klarer abgegrenzt worden ist: Für Atome so hoher Ordnungszahl, wie sie im Bleijodid vorliegen, reicht offenbar die von Mac Gillavry gegebene Näherung der Betheschen Theorie²⁾ nicht aus. Andererseits ist die Möglichkeit, die die Theorie bietet, den Strukturfaktor aus der Geometrie des Beugungsmusters zu berechnen, für die Strukturforschung so wichtig, daß es nun nötig ist, genau festzustellen, wie weit die bisher angewandte Näherung bei leichten Atomen zuständig ist. Dies ist das Ziel der folgenden Arbeit.

II. Gang der Nebenminima mit der Spannung

Die auffälligste Erscheinungsform, in der sich die dynamische Wechselwirkung der reflektierten Bündel äußert, ist, daß die innersten Nebenminima, die nach der kinematischen Theorie um die doppelte äquidistante Streifenbreite voneinander

¹⁾ W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) **36**, 113 (1939).

²⁾ C. H. Mac Gillavry, Physica 7 Nr. 4, 329 (1940).

entfernt sein sollten, so weit zusammenrücken, daß man in der normalen Bragg-schen Reflexionsrichtung an Stelle eines breiten Reflexes geradezu ein Intensitätsminimum findet.

Kossel und Möllenstedt³⁾ haben das Hineinrücken der ersten Nebenminima in die Bragg-Richtung mit wachsender Kristalldicke gezeigt, wobei die Spannung festgehalten wurde. Ebensogut muß aber auch bei fester Kristalldicke das Hineinlaufen der Nebenminima in die Bragg-Richtung mit wachsender Elektronenwellenlänge oder fallender Strahlspannung zu beobachten sein. Diese Methode, die Theorie zu prüfen, ist sogar experimentell viel einfacher zu handhaben als die Variation der Kristalldicke.

Formelmäßig lautet die Überlegung:

Der Winkel, der die Abweichung des m -ten Minimums von der Bragg-Richtung anzeigt

$$\varepsilon_m = \pm d \sqrt{\frac{m^2}{D^2} - \frac{v_{hkl}^2 \cdot \lambda^2}{16 \pi^4}}$$

verschwindet, wenn die Posten unter der Wurzel einander gleich sind. Im Versuch von Kossel

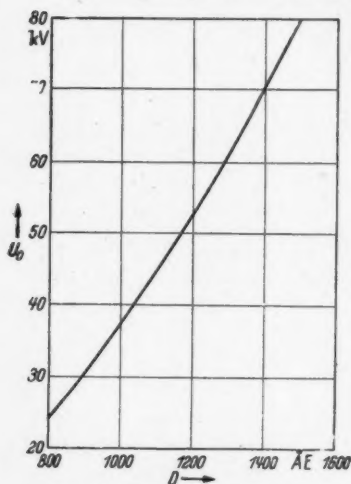


Abb. 1. Kritische Strahlspannung U_0 am (331)-Reflex von Muskovit nach der dynamischen Theorie

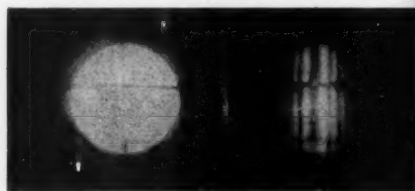


Abb. 2.
(331)-Reflex an einem 1230 Å dicken Muskovit aus Madras bei 74,0 kV

und Möllenstedt geschah das, da λ fest blieb, bei kritischen Dicken

$$D_{0,m} = m \frac{4 \pi^2}{v_{hkl} \lambda},$$

in unserem Versuch, in dem D festgehalten werden soll, erwarten wir das Verschwinden für kritische Wellenlängen

$$\lambda_{0,m} = m \frac{4 \pi^2}{v_{hkl} \cdot D}.$$

Praktisch beobachtet man an Stelle von λ die Strahlspannung U . Zur schnelleren Übersicht bei dem Folgenden ist in Abb. 1 für den (331)-Reflex von Muskovit die kritische Strahlspannung U_0 für das erste Nebenminimum mit dem von Mac-Gillavry angegebenen Strukturfaktor $V_{331} = 2,4$ Volt für verschiedene experimentell vorkommende Dicken berechnet, graphisch aufgetragen.

Zunächst seien für die Gültigkeit der Beziehung zwischen ε , D und λ zwei einzelne Beispiele angeführt, auf die wir späterhin noch einmal zurückkommen: Abb. 2 zeigt den (331)-Reflex an einem 1230 Å dicken Muskovit bei 74,0 kV. Die Theorie ergibt für diese Dicke ein U_0 von 55 kV (Abb. 1). Dementsprechend

³⁾ W. Kossel u. G. Möllenstedt, Ann. Physik (5) 42, 287 (1942).

haben die ersten Nebenminima das Mittelmaximum bereits weitgehend verschwinden lassen. Abb. 3 zeigt denselben Reflex an einem 1500 ÅE dicken Muskovit bei 76,6 kV. Die kritische Wellenlänge ist bei 80 kV zu erwarten. Man sieht, daß die ersten seitlichen Minima tatsächlich in die Mitte hineingelaufen sind.

Weiterhin geben wir in den Abb. 4 a—f eine Serie von Aufnahmen, die systematisch das Hineinlaufen des ersten seitlichen Minimums in die (331)-Richtung mit fallender Strahlspannung an einem 1000 ÅE dicken Muskovit wiedergeben. Wie Kossel und Möllenstedt in der Arbeit²⁾ an den Abb. 5 und 6 demonstriert haben, treten beim Überqueren starker Reflexe Streifenverschiebungen auf, die genau so aussehen, wie diejenigen, die bei einer Änderung der Dicke eintreten würden. Man muß daher bei einer Serie, wie wir sie jetzt zeigen, die Lage im Bandsystem möglichst genau festhalten. Das ist nicht in aller Strenge möglich, da die Schnittpunkte gegeneinander geneigter Bänder sich bei Wellenlängenänderung verschieben. Als Anhaltspunkt dienen hier zwei den betrachteten Reflex senkrecht schneidende Bandkanten, die am Rand jeweils durch eine ausgezogene und eine gestrichelte Linie bezeichnet werden. Die kritische Strahlspannung ist nach der Theorie bei 37 kV zu erwarten. Abb. 4e bei 36,7 kV zeigt unterhalb der gestrichelten Linie tatsächlich ein Minimum in der Reflexionsrichtung. In der Gegend, die durchgehend zu verfolgen ist — oberhalb der gestrichelten Querlinie —, sind die ersten Seitenminima dagegen noch nicht ganz in die Mitte hineingelaufen. Bei 29 kV (Abb. 4f) ist der kritische Punkt auch hier deutlich überschritten. Die ersten Minima erreichen die Mitte hier also in dem erwarteten Gebiet der Strahlspannungen.

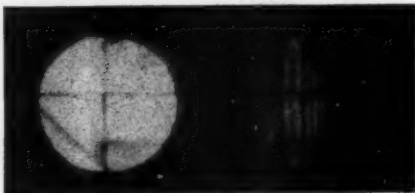


Abb. 3. (331)-Reflex an einem 1500 ÅE dicken Muskovit aus Argentinien bei 76,6 kV ($U_0 = 80$ kV)

III. Gang der Nebenminima mit der Laufzahl m

Bisher haben wir allein das Hineinwandern der innersten Nebenminima betrachtet, das, wie wir eingangs betonten, das augenfälligste Anzeichen der dynamischen Effekte bildet. Um die Theorie genau zu prüfen, muß man die Lage aller Nebenminima messend verfolgen. Das wurde zunächst bei schon hoch entwickelter dynamischer Wirkung, an einem 1500 ÅE und an einem 1230 ÅE dicken Muskovitkristall durchgeführt, von deren besonders klaren Bildern schon Abb. 2 und Abb. 3 je ein Beispiel gaben. Doch erwiesen sich die Verhältnisse hier für die Messung ungünstig, weil die innersten Minima schon so weit verschmolzen sind, daß ihre Lage nicht mehr genau zu bestimmen ist. Innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit wurde zwar die Theorie bestätigt gefunden. Um aber die Lage aller Nebenminima möglichst genau messen zu können, ist es nötig, auch die ersten Minima noch scharf getrennt vor sich zu haben. Die endgültigen Untersuchungen wurden daher bei kleineren Dicken und großen Strahlspannungen, an einem ungefähr 850 ÅE dicken Muskovit aus Madras bei ungefähr 76 kV vorgenommen.

1. Lage der Aufnahmen

Zunächst sollten an verschiedene Stellen der auch von MacGillavry benutzten Zentralbänder (060) und (331) die Abstände sehr genau ausgemessen

(331)

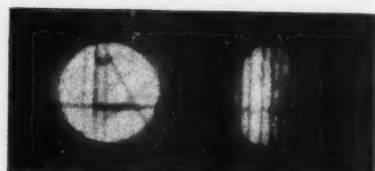


Abb. 4a. 75,5 kV



Abb. 4b. 57,9 kV

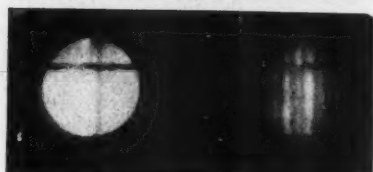


Abb. 4c. 47,8 kV

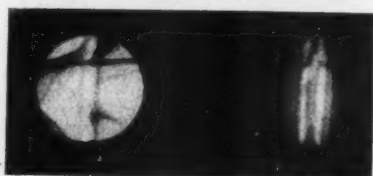


Abb. 4d. 42,1 kV

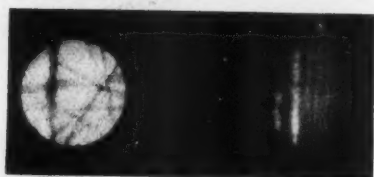


Abb. 4e. 36,7 kV



Abb. 4f. 29,0 kV

Abb. 4a-f. Hineintrücken der Nebenminima in die Bragg-Richtung mit fallender Strahlspannung. Muskovit, Dicke: 1000 ÅE

were
Ma
phot
drei
kurz
der
stra
hera
han
lasse
frei
sich
Rich
nun
„gro
schr
wo
vom
wird
Ban
schr
„kle
wen
wur

Ab
Mus
145

Pla
die
min
pla
Ph
daß
Spe
zeig

Mil

werden. Aufnahmen mit fast senkrechter Durchstrahlungsrichtung, wie die von MacGillavry benutzte Abb. 15 aus der Arbeit¹⁾ sind zur möglichst genauen photometrischen Auswertung ungeeignet, weil in diesem Gebiet, in dem sich die drei Zentralbänder überschneiden — wegen der dabei entstehenden Figur auch kurz „der Stern“ genannt —, durch deren starke gegenseitige Beeinflussung auch der Verlauf der Nebestreifen vielfältigst gestört wird. Es wurde daher die Durchstrahlungsrichtung stärker gegen die Lotrichtung geneigt. Dabei stellte sich aber heraus, daß auch außerhalb des „Sterns“ überall so starke störende Einflüsse vorhanden sind (Abb. 5, Schema Abb. 6), daß sich nur ganz wenige Stellen finden lassen, an denen die Nebestreifen über eine längere Strecke einigermaßen störungsfrei verlaufen. Solche Stellen fanden sich für das (060)-Band nahe der Richtung, wo es von der dritten Ordnung des (200)-Bandes (Band vom „großen Dreieck“ — vgl. Abb. 6) geschnitten wird: „Richtung I“ — und wo es von dem (201)-Band (Band vom „kleinen Dreieck“) geschnitten wird: „Richtung II“. Für das (331)-Band erwies sich nur die Durchschnitsstelle mit dem Band vom „kleinen Dreieck“, „Richtung II“, als wenig gestört. Derartige Aufnahmen wurden im Folgenden ausgewertet.

(060)

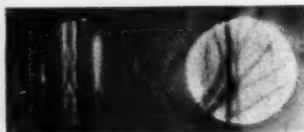


Abb. 5. Nebestreifen außerhalb des „Sterns“
Muskovit aus Argentinien, Dicke: 1450 ÅE, Strahlspannung: 75,9 kV

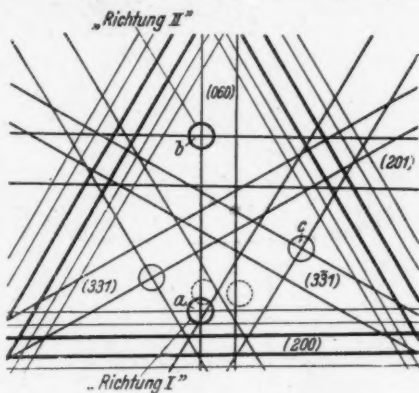


Abb. 6.

a) Zu Abb. 5. ○ Lage der stark gestörten Aufnahme Abb. 5.

b) Ungestörte Einschubrichtung.

- am (060)-Band und
 - am (331)-Band bzw. (331)-Band.
- (Hier ist allein die der „Richtung II“ am (060)-Band entsprechende Richtung ungestört.)

Die Buchstaben in den Kreisen beziehen sich auf die im folgenden unter a) bis c) aufgeführten Beispiele

2. Art der Auswertung und Ablesegenauigkeit

Die Aufnahmen (siehe z. B. Abb. 7) wurden mit 25,4facher Übersetzung auf Platten photometriert (Photometerpapier zeigte eine Verzerrung von 59/100). Um die erwähnten Störungen quantitativ kennenzulernen und möglichst zu eliminieren, wurde der mit dem Photometerspalt erfaßte Teil der Beugungsfigur planmäßig variiert. Die in diesem Beispiel benutzten 8 Lagen und Längen des Photometerspaltes sind in Abb. 7 unten angegeben. Die Spaltlänge war so gewählt, daß die Streifen über die größtmögliche ungestörte Länge erfaßt wurden, die Spaltbreite so eng, als die Rücksicht auf die Plattenkörnung erlaubte. Abb. 8 zeigt eine der Photometerkurven.

Die Ausmessung geschah mittels einer Präzisions-Quadrat-Glastafel mit Millimeterteilung, die in der benutzten Richtung innerhalb der Ablesegenauigkeit

mit einem Glasmaßstab der Firma Zeiß übereinstimmte, dessen mittlerer unregelmäßiger Teilstrichfehler $\frac{2}{100}$ mm beträgt, während der regelmäßige Teilstrichfehler stets kleiner als $\frac{1}{20}$ mm auf 200 mm ist ($\frac{1}{4} \text{‰}$). Die Lage der Minima

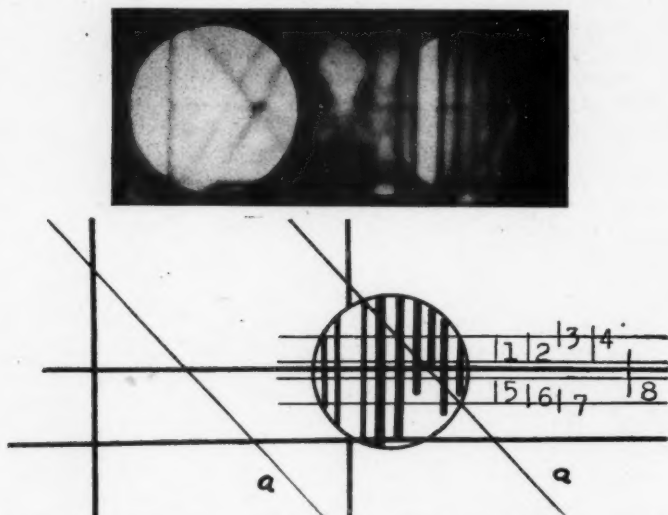


Abb. 7. Muskovit aus Madras (Präp. 4. Aufn. 94/2). (060)-Band in „Richtung I“ durchstrahlt. (Auswertungsbeispiel a.) Dicke: 850 ÅE. Strahlspannung: 75,7 kV. Vergr. 4fach

wurde von einer willkürlichen Null-Lage auf dem Maßstab an gezählt, die Mitte zwischen dem -1 . und $+1$. Minimum als Bragg-Richtung angesehen und der Abstand von hier zum m . Minimum als ε_m bzw. der Abstand vom $(m-1)$. zum m . Minimum als $\Delta\varepsilon_m$ gerechnet.

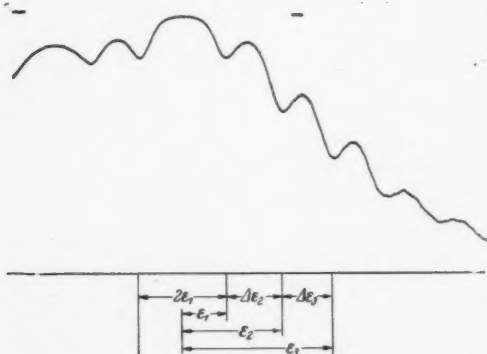


Abb. 8.
Photometerkurve zu Abb. 7
25,4fache Übersetzung, Spaltstellung 1
Verkleinerung 1:2

Die Lage der Minima auf einer Photometerkurve kann mit recht großer Genauigkeit angegeben werden: Die ersten beiden sind sicher auf $\pm 0,2$ mm anzugeben (häufig auf $\pm 0,1$ mm, d. h. $\pm 8 \text{‰}$ von $\Delta\varepsilon_m$), im allgemeinen auch noch das dritte. Bei den folgenden wird die absolute Unsicherheit etwas größer, weil die Minima flacher sind und weil sich die Körnigkeit der Platte hier schon bemerkbar macht.

Stärker weichen die Meßdaten voneinander ab (maximal $\pm 0,8$ mm):

1. bei verschiedenen Photometerkurven ein und derselben Aufnahme;
2. bei den Photometerkurven verschiedener, nacheinander (bei etwas verschiedenen Belichtungszeiten aber sonst gleichen Bedingungen) gemachter Aufnahmen.

Nacheinander wurden alle Faktoren, die als Ursache dieser Abweichungen denkbar waren, unter Konstanthalten aller übrigen variiert. Statt der ausführlichen Tabellen geben wir hier nur die Ergebnisse:

- a) Einstellung verschiedener Empfindlichkeit am Photometer, und
- b) Verbiegungen des Drahtes, an dem der Wagen des Photometers gezogen wird, bewirken keine merklichen Unterschiede.
- c) Schwankungen von der beobachteten Größenordnung traten immer dann auch an derselben Aufnahme auf, wenn mit sehr kurzem Photometerspalt (0,3 mm bei 6 mm Durchmesser des Reflexionskegels) in verschiedenen Höhen senkrecht über die von oben nach unten verlaufenden Interferenzstreifen photometriert wurde. Diese Abweichungen stellen also die Grenze der Genauigkeit dar, innerhalb der die Streifen geradlinig verlaufen. Sie bleiben aus, wenn man die Photometrierung unmittelbar in gleicher Höhe wiederholt, stellen sich aber ein, wenn man die Aufnahmeplatte, so genau es möglich ist, in der gleichen Höhe neu auf das Photometer auflegt — sie stellen sich auch noch ein, wenn man mit längerem Spalt (1 mm) in verschiedenen Höhen photometriert. Endgültig wurde deshalb mit möglichst langem Photometerspalt in verschiedenen Höhen mehrmals unabhängig photometriert und das Mittel gebildet.

3. Systematische Fehler

a) Es bestand der Verdacht, daß bei sehr starker Einstrahlung von Elektronen sich eine Verbreiterung der Maxima durch Diffusion der Elektronen in der photographischen Schicht bemerkbar machen könnte. Da das starke Mittelmaximum am stärksten verbreitert würde, und die inneren, intensiveren Nebenmaxima stärker als die äußeren schwächeren, würden die inneren Nebenminima stark, die äußeren immer weniger nach außen verschoben. Durch Vergleich verschieden stark belichteter Aufnahmen wurde versucht, diesen Fehler festzustellen. Er ließ sich aber nicht mit Sicherheit nachweisen. Trotzdem wurden bei der Auswertung jedesmal auch einige Photometrierungen einer schwach belichteten Aufnahme mit verwandt.

b) Ein zweiter systematischer Fehler bleibt in diesen Mittelwerten enthalten: Während die Minima bei der reinen Erscheinung bis auf Null absinken sollten, ist die Beugungsfigur hier einem starken Intensitätsabfall inkohärenter Streustrahlung von dem intensiven Mittelmaximum her überlagert, wodurch die Minima scheinbar nach außen verschoben werden. Es wurde versucht, diesen systematischen Fehler dadurch in Rechnung zu setzen, daß der überlagerte Intensitätsabfall durch ein graphisches Verfahren wieder abgezogen wurde. Es zeigte sich aber, daß dieses Verfahren in zu hohem Maße von der persönlichen Willkür des Auswerters abhängig ist und keine reproduzierbaren Werte liefert. Doch kann man die Größe des Fehlers auf diese Weise abschätzen. Von vornherein ist zu vermuten, daß er nicht sehr ins Gewicht fällt, weil in der endgültigen Auswertung die $\Delta \epsilon_m$ benutzt werden, in die nur die Differenz zweier solcher Fehler eingeht. Aus einer willkürlichen Auswahl von Photometerkurven aller drei angeführten Beispiele wurde der Fehler für $\Delta \epsilon_2$ im Mittel bestimmt. $\Delta \epsilon_2$ wurde deswegen gewählt, weil hier allein der Fehler

im gleichen Sinne wirkt, wie der später gefundene Effekt — man hier also den Verdacht haben könnte, daß er ihn vortäuscht. Der Fehler wurde im Mittel zu $+1,2\%$ abgeschätzt, während die gefundene systematische Abweichung der Meßwerte von dem theoretischen Verlauf (Genaueres siehe weiter unten) $+10,4\%$ beträgt (der mittlere Gaußsche Fehler der Meßwerte ist nur $\pm 0,5\%$, der mittlere Fehler der Einzelmessung von der Größenordnung ± 1 bis 2%) — der wesentliche Inhalt der Ergebnisse kann durch diesen systematischen Fehler also nicht gefälscht werden.

4. Auswertung des Präparates 4. Muskovit (Madras)

a) (060)-Band in „Richtung I“ durchstrahlt

1. Allgemeines

Ausgewertet wurden drei verschieden stark belichtete (sonst gleiche) Aufnahmen, die unter vielfach variierten Bedingungen insgesamt 23mal photometriert wurden. Tab. 1 zeigt die Mittelwerte der $\Delta\epsilon_m$ sowie ihre mittleren Fehler in Millimeter und Promille.

Tabelle 1
Streifenlagen am (060)-Band in „Richtung I“.
Zahlen in Millimeter auf der Photometerkurve

	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_3$	$\Delta\epsilon_4$	$\Delta\epsilon_5$
Mittelwerte	12,9	17,2	15,2	15,8	14,8
Mittlerer Fehler der Mittelwerte in Millimeter	$\pm 0,044$	0,068	0,071	0,076	0,039
Mittlerer Fehler der Mittelwerte in Promille	$\pm 3,4$	3,9	4,7	4,8	2,6

2. Prüfung der Formel von MacGillavry.

Diese Mittelwerte werden benutzt, um die aus der Betheschen dynamischen Theorie abgeleitete Näherungsformel von MacGillavry²⁾

$$\epsilon_m = \pm d_{hkl} \sqrt{\frac{m^2}{D^2} - \frac{v_{hkl}^2}{4\pi^2 \kappa^2}}$$

zu prüfen. Wir schreiben vereinfacht:

$$\epsilon_m = \pm B \sqrt{m^2 - C^2},$$

worin $B = \frac{d}{D}$ die Streifenbreite nach der kinematischen Theorie bedeutet und

$C^2 = \frac{v_{hkl}^2}{4\pi^2 \kappa^2} D^2$ den Fourier-Koeffizienten des Reflexes hkl enthält.

Es wurden verschiedene graphische Darstellungsmöglichkeiten durchprobiert, um die Formel zu prüfen. Gilt sie, so sollten die Meßpunkte für ϵ_m in Abhängigkeit von der Laufzahl m aufgetragen sich von unten asymptotisch an die Gerade $\epsilon_m = B \cdot m$ — die den Verlauf bei rein kinematischer Wirkungsweise wiedergibt — annähern. Zwar zeigen die Meßpunkte eine solche Annäherung, doch läßt sich schwer beurteilen, ob der Grad der Annäherung gerade durch diese Formel gegeben ist.

Schärfer ist die Prüfung, wenn man ϵ_m^2 in Abhängigkeit von m^2 aufträgt. Dann sollten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, die nicht durch den Nullpunkt geht, und aus deren Achsenabschnitt der Fourier-Koeffizient des Reflexes zu

entnehmen wäre^{*)}. Nun zeigt sich, daß die Meßpunkte merklich von einer Geraden abweichen. Legt man trotzdem eine möglichst gut angepaßte Gerade hindurch, dann ergibt sich ein Fourier-Koeffizient, der um rund 10% (für die anderen Beispiele zum Teil noch stärker) von dem von MacGillavry angegebenen Wert abweicht. Es ist nicht möglich, die Gerade so zu legen, daß sich der von MacGillavry berechnete Wert ergibt.

Diese Abweichung ist systematischer Natur. Das tritt am deutlichsten hervor, wenn man $\Delta \varepsilon_m = \varepsilon_m - \varepsilon_{m-1}$ in Abhängigkeit von m aufträgt: Nach der Formel erwartet man (vgl. die schematische Abb. 9), daß $\Delta \varepsilon_{1 \text{ dyn}} = \varepsilon_{1 \text{ dyn}}$ wesentlich

kleiner ist als der konstante Streifenabstand B , der sich ohne Berücksichtigung der Dispersion ergäbe, daß die nächsten $\Delta \varepsilon_{m \text{ dyn}}$ dagegen merklich größer sind als B , und daß die Folge der weiteren $\Delta \varepsilon_{m \text{ dyn}}$ sich von oben her diesem Wert als Endwert nähert. Die in der Abb. 10 durch kurze vertikale Striche mit horizontalen Balken an den Enden (Fehlerräumen) angegebenen Meßwerte, die durch den starken Geradenzug verbunden sind, zeigen qualitativ wohl ein solches Verhalten.

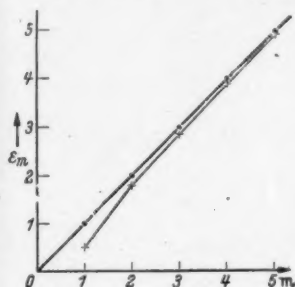


Abb. 9.

Oben: $\varepsilon_{m \text{ kin}} = B \cdot m$ (Gerade durch den Nullpunkt) im Vergleich mit

$$\varepsilon_{m \text{ dyn}} = B \cdot \sqrt{m^2 - C^2}$$

Unten: $\Delta \varepsilon_{m \text{ kin}} = \varepsilon_{m \text{ kin}} - \varepsilon_{(m-1) \text{ kin}} = B$ (Horizontale Gerade) im Vergleich mit

$$\Delta \varepsilon_{m \text{ dyn}} = \varepsilon_{m \text{ dyn}} - \varepsilon_{(m-1) \text{ dyn}}$$

Alles schematisch, für $B = 1$ und $C^2 = 3/4$

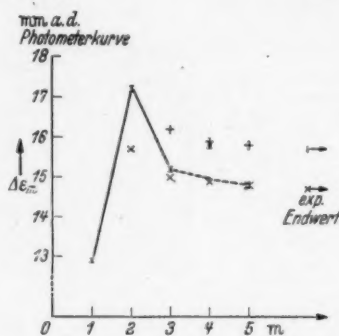


Abb. 10.

$\Delta \varepsilon_m = f(m)$. (Auswertung Beispiel a)

Nur $\Delta \varepsilon_4$ fällt als zu groß heraus. Das erklärt sich aber aus einer auf Abb. 7 sichtbaren Störung des Streifenverlaufs, die durch die schräg hindurchlaufende Bandkante a' bewirkt wird. Wenn der Spalt des Photometers in der im Schema zu Abb. 7 durch 1 angedeuteten Art über die Streifen läuft, werden gerade die ersten drei Minima noch ungestört photometriert, während sich vom vierten ab die Streifenverschiebung von der Bandkante weg bemerkbar macht. Der Streifenabstand $\Delta \varepsilon_4$ wird also um die Streifenverschiebung zu groß gemessen.

Auch der aus diesen ersten Meßwerten extrapolierte Endwert, in den die Streifenabstände für hohe m einmünden, stimmt befriedigend mit dem Wert 14,6 mm überein, der sich aus einer anderen Aufnahme am gleichen Präparat unmittelbar bei hohen m ablesen läßt.

Wenn man nun aber, um den Verlauf des Geradenzuges im einzelnen mit dem von der Theorie geforderten zu vergleichen, die in der Formel auftretenden beiden Konstanten B^2 und C^2 aus zwei experimentellen Daten bestimmt und in die Formel einsetzt — und zwar einmal aus dem Endwert der Streifenbreite und $\Delta \varepsilon_1$: dann

liegen die für die übrigen $\Delta\epsilon_m$ nach der Formel berechneten Werte (in der Abb. 10 mit \times bezeichnet) deutlich tiefer als die Meßwerte. Berechnet man zum zweiten die beiden Konstanten aus $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ und geht hiermit in die Formel ein: dann liefert sie für alle höheren $\Delta\epsilon_m$ (einschließlich des Endwertes der Streifenbreite) offensichtlich zu hohe Werte (mit $+$ bezeichnet). Führt man schließlich eines der mittleren $\Delta\epsilon_m$, zum Beispiel $\Delta\epsilon_3$ zugleich mit dem Endwert der Streifenbreite in die Formel ein, so ergibt sich ein negatives C^2 , was physikalisch sinnlos ist.

Man muß daher folgern, daß die Darstellung mittels einer Konstanten C^2 überhaupt nicht ausreicht. Sie kann nur als eine erste Näherung gelten, und das gleiche gilt für ihre von Mac Gillavry betrachtete Anwendung zur Berechnung des Strukturfaktors der betreffenden Reflexion. Die grundsätzliche Möglichkeit, Strukturfaktoren geometrisch zu ermitteln, ist damit natürlich nicht abgeschnitten — man bedarf aber zunächst eines dem tatsächlichen Verlauf der Beobachtungen besser gerecht werdenden Näherungsausdrucks.

Wir finden die gleiche Erscheinung an zwei weiteren Beispielen bestätigt:

b) (060)-Band in „Richtung II“ durchstrahlt

1. Allgemeines

In dieser Richtung wurden zwei Aufnahmen gemacht. Abb. 11 zeigt eine vierfache Vergrößerung der stärker belichteten Aufnahme, die ausgewertet wurde,

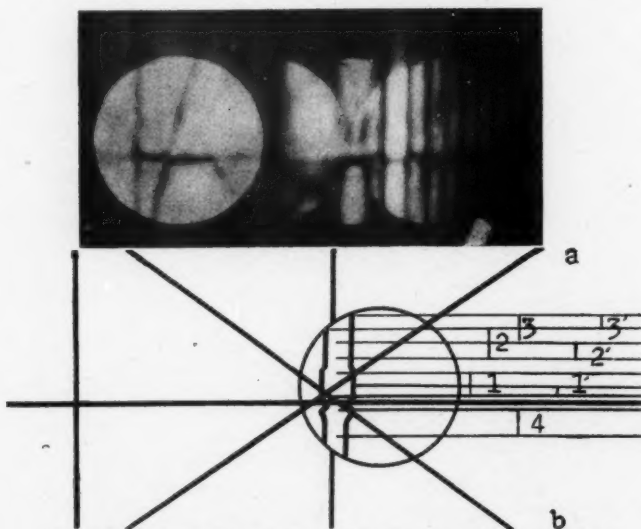


Abb. 11. Muskovit, derselbe Kristall wie Abb. 7 (Aufn. 96/2)
(060)-Band in „Richtung II“ durchstrahlt. Strahlspannung: 74,6 kV, Vergr. 4fach

indem der Spalt des Photometers in der auf dem Schema zur Abbildung durch 1, 2, 3, 4 (langer Photometerspalt) oder 1', 2', 3' (kurzer Photometerspalt) angegebenen Höhe über die Platte lief. In jeder Höhe wurden mehrere unabhängige Photometerkurven der beiden Aufnahmen ausgewertet.

Nun fällt bei genauerem Zusehen an Abb. 11 auf, daß die durchlaufenden Bandkanten a und b die Streifen so stark auseinanderziehen oder zusammendrücken, daß von einer ungestörten Streifenfolge keine Rede mehr sein kann. In den Meßdaten äußert sich das so, daß die $\Delta\epsilon$ -Werte in den verschiedenen Höhen bis zu rund 10% voneinander abweichen, obgleich die Ablesegenauigkeit auf den Photometerkurven hier eher noch größer ist als bei dem ersten Beispiel, da hier auch die äußeren Minima noch deutlich eingesenkt sind (Photometerkurve Abb. 12). Es wurde nun versucht, eine möglichst ungestörte Streifenfolge zu rekonstruieren, indem für die Lage des ersten und zweiten Minimums nur die anscheinend unge-



Abb. 12. Photometerkurve zu Abb. 11.
25,4 fache Übersetzung. Verkleinerung 1:2

störten Werte in der Höhe 2 und 3 verwertet werden, für die Lage des fünften bis siebenten Minimums die Werte in der Höhe 1 und 2, für die Lage des dritten und vierten Minimums dagegen die Mittelwerte aus den Lagen 1 und 3. Es ist nicht von vornherein sicher, daß die kombinierten Streifenfolgen diesseits und jenseits der Störung zueinander passen, da wir nicht wissen, ob die Störung eine bleibende

Tabelle 2
Streifenlagen am (060)-Band in „Richtung II“
Zahlen in Millimeter auf der Photometerkurve

	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_3$	$\Delta\epsilon_4$	$\Delta\epsilon_5$	$\Delta\epsilon_6$	$\Delta\epsilon_7$
Mittelwerte	11,95	18,17	16,36	15,64	15,35	15,2	15,5
Mittlere Fehler der Mittel- werte in Millimeter	$\pm 0,068$	0,073	0,246	0,348	0,076	0,200	0,255
Mittlere Fehler der Mittel- werte in Promille	$\pm 5,7$	4,0	15,0	22,3	5,0	13,2	16,5

oder nur eine örtliche Streifenverschiebung bewirkt. Tabelle 2 enthält die Mittelwerte aus den so kombinierten Streifenlagen mit den mittleren Fehlern der Mittelwerte in Millimeter und Promille.

Die mittleren Fehler der Mittelwerte sind für $\Delta\epsilon_3$ und $\Delta\epsilon_4$, die als Mittelwerte aus so offensichtlich verschiedenen Werten gebildet sind, natürlich besonders groß.

2. Prüfung der Formel

In Abb. 13 ist in der bei der Auswertung der Aufnahme 10 beschriebenen Art $\Delta\epsilon_m = f(m)$ aufgetragen. Es ergibt sich der stark ausgezogene Geradenzug, der

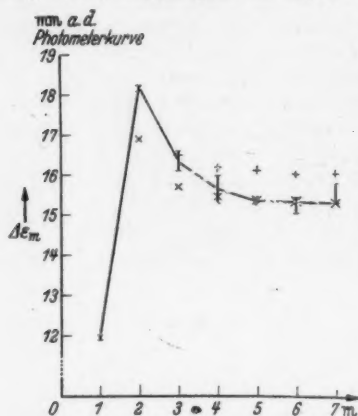


Abb. 13.

$\Delta\epsilon_m = f(m)$. (Auswertungsbeispiel b)

qualitativ den erwarteten Verlauf zeigt, aber quantitativ in derselben Weise, wie bei dem ersten Beispiel systematisch von den theoretischen Werten abweicht, — sowohl von denen, die mit dem experimentellen Wert von $\Delta\epsilon_2$ und dem experimentellen Endwert der Streifenbreite übereinstimmen (mit \times bezeichnet), wie von denen, die sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ ergeben (mit $+$ bezeichnet).

Aus der Tatsache, daß die aus Meßdaten diesseits und jenseits einer störenden Bandkante gemittelten Werte sich glatt in den Verlauf einfügen, kann man schließen, daß diese Bandkante keine bleibenden Veränderungen bewirkt.

c) (331)-Band in „Richtung II“ durchstrahlt

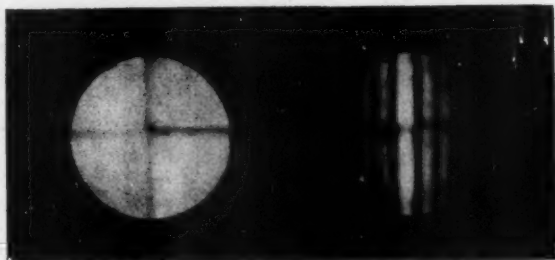
1. Allgemeines

Zwei verschieden stark belichtete Aufnahmen wurden im Inneren des Querbandes vom „kleinen Dreieck“ (130) (die beiden anderen Beispiele wurden außerhalb des Querbandes ausgewertet) an der Bandkante entlang insgesamt neunmal unabhängig photometriert. Die Ergebnisse der Auswertung mit Mittelwerten und mittleren Fehlern der Mittelwerte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Werte zeigen ohne Zweifel eine Unsymmetrie um die Hauptreflexionsrichtung (Bragg-Kante), so daß die Serie der Werte außerhalb des (331)-Bandes (Serie 1 — bisher wurden ausschließlich Serien außerhalb des Bandes betrachtet) getrennt von der innerhalb des Bandes (Serie 2) ausgewertet wurde. Als Bragg-Kante wurde — mangels anderer Anhaltspunkte — wieder die Mitte zwischen dem — 1. und

Tabelle 3
Streifenlagen am (331)-Band in „Richtung II“
Zahlen in Millimeter auf der Photometerkurve

	Serie 2				Serie 1			
	$\Delta\epsilon_{-4}$	$\Delta\epsilon_{-3}$	$\Delta\epsilon_{-2}$	$\Delta\epsilon_{-1}$	$\Delta\epsilon_{+1}$	$\Delta\epsilon_{+2}$	$\Delta\epsilon_{+3}$	$\Delta\epsilon_{+4}$
Mittelwerte	14,03	14,92	17,21	11,22	11,26	18,17	16,16	15,25
Mittlere Fehler der Mittelwerte in Millimeter	0,120	0,133	0,098	0,052	0,038	0,088	0,060	0,065
Mittlere Fehler der Mittelwerte in Promille.	8,6	8,9	5,7	4,6	3,3	4,9	3,7	4,2

+ 1. Minimum angesehen, wenn der Abstand der beiden Minima ein gerades Vielfaches von Zehnteln Millimeter betrug. Wenn der Abstand sich als ungerades Vielfaches ergab, wurde immer $\Delta\epsilon_{+1}$ um 0,1 mm größer angesetzt, als $\Delta\epsilon_{-1}$. In



Serie 2 \longleftrightarrow Serie 1

Abb. 14. Muskovit (Aufn. 98/2) (331)-Band in „Richtung II“ durchstrahlt. 75,3 kV. Vergr. 4fach

Abb. 14 ist eine der Aufnahmen in vierfacher Vergrößerung wiedergegeben und die Lage der Serien 1 und 2 angedeutet. Abb. 15 zeigt eine dazugehörige Photometerkurve.

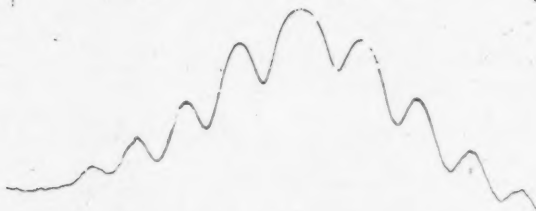
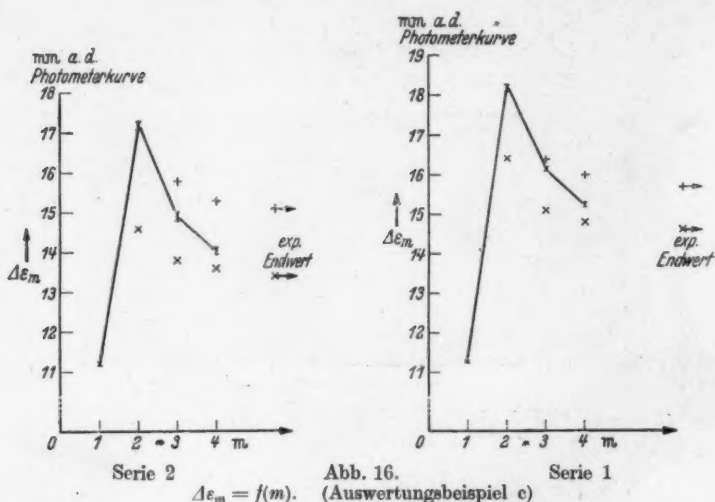


Abb. 15. Photometerkurve zu Abb. 14
24,4fache Übersetzung. Verkleinerung 1:2

2. Prüfung der Formel

Abb. 16 a zeigt $\Delta\epsilon_m = f(m)$ für Serie 1, Abb. 16 b dasselbe für Serie 2. Wieder ergeben sich sehr sauber die gleichen systematischen Abweichungen von dem stark ausgezogenen Geradenzug, der die experimentellen Werte verbindet, wenn die Werte nach der Formel berechnet werden einmal in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\Delta\epsilon_1$ und dem experimentellen Endwert der Streifenbreite (mit \times bezeichnet), das andere Mal in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ (mit $+$ bezeichnet). Dabei stimmt für Serie 1 der aus diesen Messungen extrapolierte Endwert der Streifenbreite wieder gut mit dem aus anderen Messungen ermittelten Wert (siehe oben) überein, während Serie 2 auf einen bedeutend tieferen Wert führt.

Alle untersuchten Beispiele bestätigen somit die am ersten Beispiel gefundene Erscheinung. Es gelten für sie daher dieselben, schon dort (S. 50) ausgesprochenen Folgerungen.



Herrn Professor Dr. W. Kossel, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Institut zu arbeiten, möchte ich auch an dieser Stelle für seine stete Förderung und seine vielen wertvollen Anregungen und Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Heidenheim (Brenz), Lichtensteinstraße 5

(Bei der Redaktion eingegangen am 11. 1. 1945.)

Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz

Von Th. Förster

(Mit 3 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

In Weiterentwicklung früherer Theorien von J. und F. Perrin und klassisch-physikalischer Überlegungen des Verfassers wird eine quantenmechanische Behandlung des Übergangs von Elektronenanregungsenergie zwischen gleichartigen Molekülen in Lösung gegeben. Der kritische Molekülabstand, unterhalb dessen der Übergang während der Anregungsdauer stattfindet, läßt sich aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren und der Anregungsdauer der Moleküle berechnen. Für Fluorescein und Chlorophyll a ergeben sich Werte von 50 bzw. 80 ÅE, entsprechend den mittleren Molekülabständen in Lösungen von $3,2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $7,7 \cdot 10^{-4}$ Molen/Liter. Für die Bereiche oberhalb und unterhalb der kritischen Konzentration werden Formeln zur Berechnung der Energieabwanderung vom Primärmolekül angegeben, die mit den vorliegenden Messungen der Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz gut übereinstimmen. Die Anwendung auf analoge Energiewanderungsprobleme in Molekulkristallen und im Assimilationsapparat der Pflanze wird diskutiert.

§ 1. Beobachtungen über Energiewanderung

Es ist bekannt, daß optisch angeregte Atome und Moleküle fähig sind, ihre Elektronenanregungsenergie beim Zusammenstoß mit anderen Atomen oder Molekülen an diese abzugeben¹⁾. In vielen Fällen scheint dies unter Übergang eines Elektrons zu geschehen, so bei der Löschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen durch Fremdstoffe nach einem von Weiß²⁾ angegebenen Mechanismus. In anderen Fällen findet jedoch ein Übergang der Energie ohne Bindung an Materie irgendwelcher Art statt, wie z. B. bei der sensibilisierten Fluoreszenz im Gasraum [Franck und Cario³⁾ ⁴⁾ ⁵⁾].

Bei großer Dichte der anregbaren Materie, z. B. in absorbierenden Kristallen, wird vielfach eine Wanderung der Anregungsenergie über viele Moleküle hinweg und auf entsprechend große Entfernungen beobachtet. In Kristallen mit Elektronenleitvermögen ist wohl eine Energieübertragung durch wan-

¹⁾ Es ist dies ein Sonderfall der sogenannten Stöße zweiter Art.

²⁾ J. Weiß, *Nature* **141**, 248 (1938).

³⁾ J. Weiß, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 48 (1939).

⁴⁾ J. Franck, *Z. Physik* **9**, 859 (1922).

⁵⁾ G. Cario, *Z. Physik* **10**, 185 (1922).

⁶⁾ G. Cario und J. Franck, *Z. Physik* **17**, 202 (1923).

dernde Elektronen anzunehmen, so z. B. in den anorganischen Kristallphosphoren [Riehl⁷⁾] und in den Silberhalogenidkristallen der photographischen Emulsion [Gurney und Mott⁸⁾]. Aber auch in Kristallen ohne Elektronenleitvermögen wird Energiewanderung beobachtet. So ist die Löschung der Fluoreszenz des kristallisierten Anthracen durch Spuren von Naphthacen⁹⁾ ^{10a)} ¹⁰⁾ ¹¹⁾ nur durch eine reine Energie- (nicht Elektronen-)wanderung von den absorbierenden Anthracenmolekülen zu den Naphthacenmolekülen verständlich. Auch die analogen Erscheinungen an den von Scheibe entdeckten Polymeren der Farbstoffe vom Typus des Pseudoisocyanin¹²⁾ sind so zu deuten. Von allgemeinerem Interesse sind Vorgänge im Assimilationsapparat der Pflanze und in den Chromosomen, bei denen ebenfalls eine Energiewanderung diskutiert wird [Gaffron und Wohl¹³⁾, Möglich, Rompe und Timoféeff-Ressowsky¹⁴⁾].

Besonders übersichtliche Verhältnisse liegen bei Lösungen fluoreszierender Stoffe infolge der geringeren Dichte der anregbaren Materie vor. Bei Farbstofflösungen ist ein Übergang der Anregungsenergie über das indifferente Lösungsmittel hinweg zwischen bis zu etwa 50 ÅE entfernten Molekülen festzustellen. Der Nachweis hierfür läßt sich aus den vorliegenden Polarisationsmessungen der Fluoreszenzstrahlung in zähen Lösungsmitteln erbringen.

Bei Einstrahlung polarisierten Lichts in die verdünnte Glycerinlösung eines fluoreszierenden Farbstoffs ist auch die Fluoreszenzstrahlung stark polarisiert [Weigert¹⁵⁾]. Diese auch in anderen zähen Lösungsmitteln zu beobachtende Erscheinung erklärt sich daraus, daß durch polarisierte Einstrahlung die angeregten Moleküle in anisotroper Verteilung entstehen, und daß, wenn die Relaxationszeit der Molekülorientierung länger als die Anregungsdauer von etwa 10^{-8} sec ist, diese Anisotropie bis zur Ausstrahlung vorhält.

Von Gaviola und Pringsheim¹⁶⁾ sowie von Weigert und Käßler¹⁷⁾ wurde beobachtet, daß die Polarisation der Fluoreszenz verdünnter zäher Farbstofflösungen mit zunehmender Konzentration stark abnimmt. Diese als Konzentrationsdepolarisation bezeichnete Erscheinung ist später noch verschiedentlich, meist an Fluorescein, untersucht worden. Am zuverlässigsten erscheinen die Messungen von Pheofilov und Sveshnikov¹⁸⁾, die an wasserfreiem Glycerin durchgeführt und durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ergänzt sind. In Abb. 1 sind die Meßergebnisse an Fluorescein dargestellt. Dabei ist das Verhältnis p/p_0 des Polarisationsgrades p zu dessen Grenzwert p_0 bei niederen Konzentrationen¹⁹⁾ und das entsprechende Verhältnis η/η_0 für die Fluoreszenzausbeute η als Funktionen der Konzentration in logarithmi-

⁷⁾ N. Riehl, Naturwiss. **28**, 601 (1940).

⁸⁾ R. W. Gurney und N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **164**, 151 (1938).

⁹⁾ A. Winterstein und K. Schön, Naturwiss. **22**, 237 (1934).

¹⁰⁾ E. J. Bowen, Nature **142**, 1081 (1938).

^{10a)} E. J. Bowen, Nature **159**, 706 (1947).

¹¹⁾ F. Weigert, Trans. Faraday Soc. London **36**, 1033 (1940).

¹²⁾ G. Scheibe, A. Schöntag und F. Katheder, Naturwiss. **27**, 499 (1939).

¹³⁾ H. Gaffron und K. Wohl, Naturwiss. **24**, 81, 103 (1936).

¹⁴⁾ F. Möglich, R. Rompe und N. W. Timoféeff-Ressowsky, Naturwiss. **30**, 409 (1941).

¹⁵⁾ F. Weigert, Verh. dtsch. physik. Ges. **23**, 100 (1920).

¹⁶⁾ E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **24**, 24 (1924).

¹⁷⁾ F. Weigert und G. Käßler, Z. Physik **25**, 99 (1924).

¹⁸⁾ P. P. Pheofilov und B. J. Sveshnikov, J. Physics URSS **3**, 493 (1940).

¹⁹⁾ Dieser Grenzwert ist hier 40%.

schem Maßstab aufgetragen. Der hier zunächst allein interessierende Polarisationsgrad ist nach Abb. 1 bereits in einer $2,3 \cdot 10^{-3}$ -molaren Lösung auf die Hälfte des Maximalwerts abgesunken. Für die Farbstoffe Eosin und Rhodamin G, für die sich ein ähnlicher Verlauf ergibt, sind die Halbwertskonzentrationen 2,8 bzw. $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Es ist ausgeschlossen, daß mit der Überschreitung dieser Konzentrationen die Relaxationszeit der Molekülorientierung abnimmt. Ebenso wenig wird die Anregungsdauer der Moleküle verlängert, diese wird vielmehr umgekehrt im Zusammenhang mit der noch zu besprechenden Konzentrationslöschung verkürzt. Es läßt sich daher die Konzentrationsdepolarisation nur durch die Annahme deuten, daß andere Moleküle als die primär angeregten die Ausstrahlung übernehmen. Eine triviale Möglichkeit hierzu wäre durch Reabsorption der primären Fluoreszenzstrahlung und anschließende Sekundärfluoreszenz gegeben. Schon Gaviola und Pringsheim¹⁸⁾ wiesen jedoch darauf hin, daß dies nicht

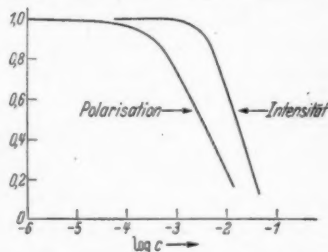


Abb. 1. Polarisation und Intensität der Fluoreszenz von Fluorescein in Glycerin nach Pheofilow und Sveshnikov¹⁸⁾. Konzentrationen in Molen pro Liter. Die Werte von Polarisation und Intensität bei unendlicher Verdünnung sind gleich 1 gesetzt

ausreicht, um die starke Depolarisation auch nur annähernd zu bewirken, da infolge der Stokesschen Verschiebung des Fluoreszenzspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum nur ein geringer Teil der primären Fluoreszenzstrahlung reabsorbiert wird und eine Sekundärfluoreszenz verursachen kann. In Abb. 1 ist der hierauf zurückzuführende geringe Teil der Depolarisation bereits als Korrektur berücksichtigt und nur der so nicht zu deutende größere Teil dargestellt.

J. Perrin wies als erster darauf hin^{20) 21)}, daß außer durch Ausstrahlung und Reabsorption auch durch direkte elektrodynamische Wechselwirkung zwischen dem primär angeregten Molekül und seinen Nachbarn ein Übergang der Anregungsenergie (*transfert d'activation*) stattfinden könne. Er gab eine klassisch-physikalische, F. Perrin²²⁾ später eine quantenmechanische Theorie solcher Vorgänge, letzterer in Anlehnung an die von Kallmann und London²³⁾ durchgeführte Theorie des Übergangs von Anregungsenergie zwischen verschiedenen Atomen im Gasraum. Klassische und quantenmechanische Behandlung führen zu gleichartigen Ergebnissen, dagegen hängen diese wesentlich von dem zugrunde gelegten Modell ab. Faßt man die Farbstoffmoleküle als mit scharfer Frequenz schwingende Elektronenoszillatoren auf, so ergibt sich Energieübergang während der Anregungsdauer bei Unterschreitung eines kritischen Molekülabstandes der Größe $\lambda/2\pi$, wo λ die Wellenlänge der Strahlung des Oszillators ist

²⁰⁾ J. Perrin, 2me conseil de Chimie Solvay Bruxelles (1924). Gauthier-Villars, Paris 1925. S. 322.

²¹⁾ J. Perrin, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 1097 (1927).

²²⁾ F. Perrin, Ann. Chim. Physique **17**, 283 (1932).

²³⁾ H. Kallmann und F. London, Z. physik. Chem. (B) **2**, 207 (1928).

(J. Perrin). Bei Berücksichtigung der Frequenzunschärfe, die durch die in unregelmäßiger Folge stattfindenden Stöße der Lösungsmittelmoleküle entsteht, gelangt man zu einem kritischen Molekülabstand der Größe $\frac{\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{t}{\tau}}$ (F. Perrin), wo t der mittlere Zeitabstand zweier solcher Stöße und τ die mittlere Anregungsdauer ist. Mit den von F. Perrin für t angenommenen Werten von 10^{-14} bis 10^{-13} sec ergibt sich z. B. für Fluorescein ($\lambda \sim 5000$ ÅE) ein kritischer Abstand von 150–250 ÅE. Der diesen Abständen entsprechende Konzentrationsbereich ($2 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) liegt allerdings noch erheblich unterhalb desjenigen, in welchem die Depolarisation tatsächlich erfolgt (vgl. Abb. 1). Als Ursache dieser Diskrepanz vermutete bereits F. Perrin die in seinem Modell nicht berücksichtigte Verschiedenheit von Absorptions- und Fluoreszenzfrequenzen der Moleküle, die in der Stokesschen Verschiebung zum Ausdruck kommt.

Bei dem großen Interesse, das heute den hiermit zusammenhängenden Problemen zukommt, erschien es wünschenswert, die Perrinschen Theorien unter Berücksichtigung unserer inzwischen fortgeschrittenen Kenntnisse über die Struktur der Farbstoffmoleküle weiterzuführen. Eine vorläufige Behandlung auf klassisch-physikalischer Grundlage hat der Verfasser in einer bereits vorliegenden Darstellung gegeben²⁴⁾²⁵⁾. Die Energiewanderung konnte dabei auf ausschließlich experimentell zugängliche Größen wie Absorptions- und Fluoreszenzspektren und die Anregungsdauer der Moleküle zurückgeführt werden. Die nur ungefähre Schätzung zugänglichen Stoßdaten der Lösungsmoleküle treten im Gegensatz zur F. Perrinschen Theorie nicht auf, so daß die vorliegende Theorie einer schärferen Prüfung zugänglich ist. Diese Theorie soll nun hier ihre quantenmechanische Begründung und weitere Durchführung erfahren.

§ 2. Formale Behandlung des Energieübergangs

Es sei ein einzelnes absorbierendes Molekül in einem für das betreffende Spektralgebiet durchlässigen Lösungsmittel betrachtet. Wenn dieses Molekül zur Zeit $t = 0$ durch Lichteinstrahlung angeregt wurde, so klingt seine Anregungswahrscheinlichkeit $\varrho(t)$ von ihrem Anfangswert $\varrho(0) = 1$ durch Ausstrahlung und im allgemeinen auch durch daneben verlaufende strahlungslose Prozesse ab. Und zwar ist

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \varrho(t) \quad \varrho(t) = e^{-\frac{t}{\tau}},$$

wo τ die mittlere Lebensdauer des exponentiell abklingenden Anregungszustandes

²⁴⁾ Th. Förster, Naturwiss. **33**, 166 (1946).

²⁵⁾ Inzwischen hat der Verfasser davon Kenntnis erhalten, daß Wawilow das vorliegende Problem in mehreren schon früher erschienenen Veröffentlichungen ausführlich behandelt hat^{26–29)}. Soweit aus den bisher allein zugänglichen Referaten zu ersehen ist, stimmt diese Behandlung in Durchführung und Ergebnissen mit der hier vorliegenden nur teilweise überein. Deren Veröffentlichung erscheint dem Verfasser daher gerechtfertigt.

²⁶⁾ S. I. Wawilow und P. P. Pheofilov, C. R. URSS. **84**, 220 (1942).

²⁷⁾ S. I. Wawilow, J. Physics URSS. **7**, 141 (1943).

²⁸⁾ S. I. Wawilow, C. R. URSS. **42**, 331 (1944).

²⁹⁾ S. I. Wawilow, C. R. URSS. **45**, 47 (1944).

ist. Diese ist durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten für den Ausstrahlungsprozeß und die damit konkurrierenden strahlungslosen Löschprozesse folgendermaßen bestimmt:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + L.$$

Dabei ist τ_s die natürliche mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes bei Abwesenheit jeglicher Löschprozesse und L die Zahl der letzteren in der Zeiteinheit. Das Verhältnis von $1/\tau_s$ zu L bestimmt die Quantenausbeute η der Fluoreszenz, welche Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Ihr Wert ergibt sich als die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit zu irgendeiner Zeit und damit zu

$$\eta = \frac{1}{\tau_s} \int_0^{\infty} \varrho(t) dt = \frac{\tau}{\tau_s}. \quad (1)$$

Wenn durch irgendwelche Löschprozesse η (etwa gegenüber seinem Wert η_0 bei unendlicher Verdünnung) verringert wird, so tritt nach Gl. (1) auch eine proportionale Herabsetzung der Ausstrahlungsdauer ein.

Es sei nun eine Anzahl gleichartiger absorbierender Moleküle in der Lösung betrachtet. Wenn die Möglichkeit zu einem Übergang der Anregungsenergie von einem Molekül k zu einem anderen Molekül l besteht, so ergibt sich eine der Anregungswahrscheinlichkeit ϱ_k des ersten Moleküls proportional anwachsende Abnahme derselben und eine gleichgroße Zunahme der Anregungswahrscheinlichkeit des zweiten Moleküls. Unter Berücksichtigung dieses Prozesses zwischen allen Molekülen erhält man

$$\frac{d\varrho_k(t)}{dt} = \sum_l F_{kl}(\varrho_l(t) - \varrho_k(t)) - \frac{1}{\tau} \cdot \varrho_k(t) \quad F_{kl} = F_{lk}. \quad (2)$$

Dabei ist F_{kl} die Zahl der Übergänge $k \rightarrow l$ in der Zeiteinheit, die sich bei konstantem ϱ_k ergäbe. Gl. (2) besagt, daß dem Abklingen der Anregung ein Ausgleich der Anregungswahrscheinlichkeiten unter den einzelnen Molekülen parallel läuft. Der Ansatz ist prinzipiell verschieden von einem solchen, der den Energieübergang durch den trivialen Mechanismus der Reabsorption der Fluoreszenz darstellen würde, da in diesem Ausstrahlung und Übergang nicht nebeneinander, sondern hintereinander verlaufende Prozesse wären.

Für die Summe der Anregungswahrscheinlichkeiten der Einzelmoleküle ergibt sich nach Gl. (2)

$$\sum_k \varrho_k(t) = \sum_k \varrho_k(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Das Abklingen der Anregung im Gesamtsystem wird durch den Übergang somit nicht geändert, so daß auch Gl. (1) gültig bleibt.

Es ist zu erwarten, daß die F_{kl} mit zunehmendem Abstand der Moleküle k und l rasch abnehmen, so daß nur unterhalb eines kritischen Abstandes ein Übergang während der Anregungsdauer stattfindet. Wenn innerhalb dieses Abstandes vom ursprünglich angeregten Molekül 1 nur ein einziges unangeregtes Molekül 2

vorhanden ist (Anfangsbedingungen $\varrho_1(0) = 1$, $\varrho_2(0) = 0$), so lautet die Lösung der Gln. (2)

$$\varrho_1(t) = \frac{1}{2} (1 + e^{-2Ft}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \varrho_2(t) = \frac{1}{2} (1 - e^{-2Ft}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (F = F_{12}).$$

Die Gesamtausstrahlungswahrscheinlichkeiten der beiden Moleküle sind:

$$\eta_{1,2} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \varrho_{1,2}(t) dt$$

$$\eta_1 = \eta \frac{1 + \tau F}{1 + 2\tau F}, \quad \eta_2 = \eta \frac{\tau F}{1 + 2\tau F}. \quad (3)$$

Für $\tau F \ll 1$ (geringe Wechselwirkung während der Anregungsdauer) strahlt allein das Primärmolekül, für $\tau \cdot F \gg 1$ (starke Wechselwirkung) strahlen beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

§ 3 Mechanismus des Energieübergangs

Die Größe F_k ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Zustandes, in dem das Molekül k angeregt und das Molekül l unangeregt ist, in einen solchen mit vertauschten Rollen von k und l . Die stationären Zustände der Kernbewegung beider Moleküle in Ausgangs- und Endzustand seien durch die Quantenzahlen v'_k, v_l bzw. v_k, v'_l beschrieben, zu denen die Energiebeträge w'_k, w_l bzw. w_k, w'_l gehören. (Die dem jeweils angeregten Molekül zugehörigen Größen sind durch Striche gekennzeichnet).

Es sei angenommen, daß der Energieübergang gemäß den allgemeinen Vorstellungen der J. Perrinschen Theorie durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronensystemen der beiden Moleküle verursacht werde und wesentlich langsamer als die Kernbewegung verlaufe. Dann genügt es für eine quantenmechanische Beschreibung, die Eigenfunktionen der Moleküle als Funktionen allein der Elektronenkoordinaten zu schreiben, während die Abhängigkeit von den Kernkoordinaten unterdrückt werden kann. Sei \mathbf{r}_k der Koordinatenvektor im Konfigurationsraum sämtlicher Elektronen des Moleküls k , so lauten dessen Eigenfunktionen in Grund- und Anregungszustand

$$\varphi(w_k, \mathbf{r}_k), \quad \varphi'(w'_k, \mathbf{r}_k).$$

Die Parameter w_k und w'_k sind hier an Stelle der entsprechenden Quantenzahlen v_k und v'_k zur Beschreibung der stationären Kernbewegungszustände benutzt. Da bei der Beschreibung der Moleküle auch das sie umgebende Lösungsmittel mit zu berücksichtigen ist, stellen die Energieparameter kontinuierliche Variable dar.

Die beim Energieübergang von Molekül k abgegebene Energie ist, wenn W_0 den für beide Moleküle gleichen Betrag der reinen Elektronenanregungsenergie darstellt, gleich

$$W_0 + w'_k - w_k.$$

Entsprechend ist die von Molekül l aufgenommene Energie

$$W_0 + w'_l - w_l.$$

Der arithmetische Mittelwert beider Beträge sei mit

$$W = W_0 + \frac{1}{2} (w'_k - w_k + w'_i - w_i) \quad (4)$$

bezeichnet.

Beim Übergang ändert sich die Gesamtenergie um den Betrag

$$\Delta W = w_k + w'_i - w'_k - w_i. \quad (5)$$

Mit den hier neu eingeführten Größen lassen sich die Kernbewegungsenergien des Endzustandes folgendermaßen darstellen:

$$w_k = w'_k + W_0 - W + \frac{1}{2} \Delta W, \quad w'_i = w_i + W - W_0 + \frac{1}{2} \Delta W. \quad (6)$$

Es seien zunächst irgendwelche festen Ausgangswerte w'_k und w_i angenommen. Die Parameter w_k und w'_i des Endzustandes haben dann keine festen Werte, vielmehr finden Übergänge zu einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Einzelzuständen statt. Nach einer von Dirac³⁰⁾ angegebenen Formel ist die Übergangswahrscheinlichkeit (hier definiert als die Gesamtzahl der Übergänge in der Zeiteinheit für jedes im Ausgangszustand befindliche Molekül) gegeben durch

$$\frac{2\pi}{\hbar} \int |u_{ki}(w'_k, w_i; w_k, w'_i)|^2 \cdot D \cdot dW \quad \text{mit } \Delta W = 0.$$

Dabei ist \hbar die durch 2π dividierte Plancksche Konstante und u_{ki} das Matrixelement der Wechselwirkung, die als reine Elektronenwechselwirkung $u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_i)$ betrachtet sei:

$$u_{ki}(w'_k, w_i; w_k, w'_i) = \int \int q'^*(w'_k, \mathbf{r}_k) q_i^*(w_i, \mathbf{r}_i) u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_i) q_k(w_k, \mathbf{r}_k) q'_i(w'_i, \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}'_i. \quad (7)$$

$D = \frac{\partial(v_k, v'_i)}{\partial(W, \Delta W)}$ ist die Funktionaldeterminante der Koordinatentransformation von den Quantenzahlen v_k, v'_i auf die Energiegrößen W und ΔW . In der Bedingung $\Delta W = 0$ kommt die Gültigkeit des zunächst nicht vorausgesetzten Energiesatzes für den Übergang zum Ausdruck. Es ist

$$D = \frac{\partial(v_k, v'_i)}{\partial(W, \Delta W)} = \frac{dv_k}{dw_k} \cdot \frac{dv'_i}{dw'_i} \cdot \frac{\partial(w_k, w'_i)}{\partial(W, \Delta W)}. \quad (8)$$

Die hier auftretenden Differentialquotienten stellen die Termdichte an den betreffenden Stellen der Energieskala dar. Es ist zweckmäßig, sie durch eine geeignete Normierung der Eigenfunktionen $\varphi(w_k, \mathbf{r}_k)$ und $\varphi'(w'_i, \mathbf{r}_i)$ des Endzustands auf den Wert 1 zu bringen, für die Eigenfunktionen $\varphi'(w'_k, \mathbf{r}_k)$ und $\varphi(w_i, \mathbf{r}_i)$ des Ausgangszustands aber die übliche Normierung beizubehalten. Es ist dann

$$\int_{w_k=w}^{w_k=w+1} \int |\varphi(w_k, \mathbf{r}_k)|^2 d\mathbf{r}_k dw_k = 1, \quad \int |\varphi'(w'_k, \mathbf{r}_k)|^2 d\mathbf{r}_k = 1.$$

Für die Funktionaldeterminante auf der rechten Seite von Gl. (8) findet man aus

³⁰⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 259 (1927).

Gl. (6) den Wert 1. Es ist also auch $D = 1$ und damit die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{2\pi}{\hbar} \int |u_{ki}(w'_k, w_i; w'_k + W_0 - W, w_i + W - W_0)|^2 dW.$$

(Es ist zu beachten, daß bei der gewählten Normierung das Matrixelement u_{ki} keine Energie, sondern eine dimensionslose Größe darstellt).

Nunmehr sei angenommen, daß im Ausgangszustand die Kernbewegungsenergien keine festen Werte besitzen, sondern sich vielmehr innerhalb der Dauer der Anregungsübergänge rasch ändern. Die Häufigkeiten der einzelnen Werte sind dann durch zwei über einer Energieskala auf 1 normierte Verteilungsfunktionen $g(w_i)$ und $g'(w'_k)$ für das im Grund- bzw. im Anregungszustand befindliche Molekül gegeben. Es kann angenommen werden, daß diese dem thermischen Gleichgewicht entsprechen.

Damit wird die in § 2 definierte Größe

$$F_{ki} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{W=0}^{\infty} \int_{w_i=0}^{\infty} \int_{w'_k=0}^{\infty} g'(w'_k) \cdot g(w_i) \cdot |u_{ki}(w'_k, w_i; W_0 - W + w'_k, W - W_0 + w_i)|^2 dw'_k dw_i dW. \quad (9)$$

Die Wechselwirkungsenergie $u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)$ ist, wenn der Molekülabstand groß gegen die Bindungsabstände der Atome ist, durch die Coulombsche Wechselwirkung der bewegten Elektronenladungen gegeben. Es ist also

$$u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) = -\frac{e^2}{n^2 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|},$$

wobei das Quadrat des Brechungsindex n des Lösungsmittels als Dielektrizitätskonstante fungiert. Für Molekülabstände, die auch groß gegen die Moleküldimensionen sind³¹⁾, läßt sich diese Energie in bekannter Weise auf die Wechselwirkungsenergie zweier Dipole zurückführen. Für das Matrixelement u_{ki} ergibt sich demgemäß

$$u_{ki}(w'_k, w_i; w_k, w'_i) = \frac{1}{n^2 R_{ki}^3} [R_{ki}^2 (\mathfrak{M}_k(w_k, w'_k), \mathfrak{M}_i(w_i, w'_i)) - 3 (\mathfrak{M}_k(w_k, w'_k), \mathfrak{R}_{ki}) (\mathfrak{M}_i(w_i, w'_i), \mathfrak{R}_{ki})]. \quad (10)$$

Dabei ist \mathfrak{R}_{ki} der Abstandsvektor der Molekülmittelpunkte und R_{ki} sein Absolutbetrag. Das Matrixelement des Moments \mathfrak{M}_k ist definiert durch

$$\mathfrak{M}_k(w_k, w'_k) = -e \int \varphi_k^*(w_k, \mathbf{r}_k) \mathbf{r}_k \varphi'_k(w'_k, \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k.$$

Als Ursprung des Elektronenortsvektors \mathbf{r}_k ist hierbei der entsprechende Molekülmittelpunkt zu wählen. Von den beiden Argumenten der Matrixelemente der Momente bedeutet das erste die Kernbewegungsenergie im Grundzustand, das zweite die im Anregungszustand.

Nach Gl. (10) hängt die Wechselwirkungsenergie der Moleküle nicht nur von deren Abstand, sondern auch von deren gegenseitiger Orientierung ab. Bei starr orientierten Molekülen in zähen Lösungsmitteln, an denen allein der Energie-

³¹⁾ Bei großen organischen Molekülen ist die Unterscheidung dieser Bedingung von der vorhergehenden wesentlich.

übergang als Fluoreszenzdepolarisation beobachtbar ist, erfordert die strenge Durchführung der Theorie die Berechnung für jede einzelne Orientierung und nachfolgende Mittelung. In weniger zähen Lösungsmitteln ist, falls der Energieübergang langsam gegen die Brownsche Rotationsbewegung erfolgt, F_{ki} über sämtliche Orientierungen beider Moleküle zu mitteln. Da die Orientierungsparameter von den Integrationsvariablen unabhängig sind, kann die Mittelbildung auch unter dem Integral durchgeführt werden. Eine leichte Rechnung ergibt

$$\overline{u_{ki}(w'_k, w_l; w_k, w'_l)^2} = \frac{2}{3\pi^2 R_{ki}^6} M_k^2(w_k, w'_k) \cdot M_l^2(w_l, w'_l). \quad (10')$$

Dabei ist $\overline{M} = M$ gesetzt, wobei wegen der Gleichheit der Moleküle der Index weggelassen kann. Wegen der zugrunde gelegten Normierung der Eigenfunktionen $\varphi(w_k)$ und $\varphi'(w'_l)$ ist $M_k^2(w_k, w'_k) dw_k$ die Quadratsumme der Momente für die Übergänge zwischen einem Zustand mit fester Kernbewegungsenergie w'_k des Anregungszustandes und dem Bereich zwischen w_k und $w_k + dw_k$ der Kernbewegungsenergien des Grundzustandes. $M_l^2(w_l, w'_l) dw'_l$ bezieht sich in entsprechender Weise auf den Bereich dw'_l des Anregungszustandes. Nach Gl. (9) und (10') ist die über die Orientierungen gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit

$$\overline{F_{ki}} = \frac{4\pi}{3\hbar n^4 R_{ki}^6} \cdot \int_{W=0}^{\infty} \left[\int_{w'_k=0}^{\infty} g'(w'_k) M^2(W_0 - W + w'_k, w'_k) dw'_k \right. \\ \left. \cdot \int_{w_l=0}^{\infty} g(w_k) M^2(w_l, W - W_0 + w_l) dw_l \right] \cdot dW. \quad (9')$$

§ 4. Zusammenhang mit den Spektren

Die beiden Integrale in den Klammern stehen mit den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Moleküle in unmittelbarem Zusammenhang. Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Lichtquants des Energiebereichs zwischen W und $W + dW$ von einem Anregungszustand mit der Kernbewegungsenergie w' ist nämlich durch die Einsteinsche Spontanübergangswahrscheinlichkeit zu den Zuständen zwischen $W_0 - W + w'$ und $W_0 - W - dW + w'$ des Grundterms gegeben, die mit $A(W_0 - W + w', w') dW$ bezeichnet sei. Der Zusammenhang mit dem Matrixelement des Moments ist gegeben durch³²⁾

$$A(W_0 - W + w', w') = \frac{4}{3} \frac{n W^3}{\hbar^4 c^3} |M(W_0 - W + w', w')|^2.$$

Bei thermischer Gleichgewichtsverteilung der Kernbewegung im Anregungszustand ist der Mittelwert

$$A(W) = A(W_0 - W + w', w') = \frac{4}{3} \frac{n W^3}{\hbar^4 c^3} \int_{w'=0}^{\infty} g'(w') |M(W_0 - W + w', w')|^2 dw'. \quad (11)$$

$A(W) dW$ ist die Zahl der in der Zeiteinheit pro angeregtes Molekül emittierten Quanten des Energiebereichs zwischen W und $W + dW$ und gibt die Fluoreszenzintensität in dem entsprechenden Frequenzintervall des Spektrums. Das hier auf-

³²⁾ Von der üblichen Form dieser Beziehung weicht die hier gegebene nur dadurch ab, daß darin statt der Frequenz der Lichtquanten deren Energie auftritt, und daß sie sich auf ein kontinuierliches Spektrum und ein Medium mit dem Brechungsindex n bezieht.

tretende Integral ist dasselbe, das in der Klammer auf der rechten Seite von Gl. (9') an erster Stelle auftritt. Dieses läßt sich somit auf das Fluoreszenzspektrum zurückführen.

Ebenso läßt sich das zweite Integral auf das Absorptionsspektrum zurückführen. Es sei Strahlung mit einer Energiedichte $\sigma(W) dW$ im Bereich der Lichtquanten mit Energien zwischen W und $W + dW$ vorhanden. Diese erzeugt Absorptionsübergänge aus dem Grundzustand mit der Kernbewegungsenergie w in den Anregungszustand mit Kernbewegungsenergien zwischen $W - W_0 + w$ und $W + dW - W_0 + w$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist $\sigma(W) \cdot B(w, W - W_0 + w) dW$, wobei der folgende Zusammenhang mit dem Matrixelement des Moments besteht:

$$B(w, W - W_0 + w) = \frac{4 \pi^2}{3 n^2 \hbar} |M(w, W - W_0 + w)|^2 dW.$$

Bei Gleichgewichtsverteilung im Anregungszustand ist der Mittelwert

$$B(W) = \overline{B(w, W - W_0 + w)} = \frac{4 \pi^2}{3 n^2 \hbar} \int_{w=0}^{\infty} g(w) |M(w, W - W_0 + w)|^2 dw \cdot dW. \quad (12)$$

$B(W)$ läßt sich durch den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(W)$ des absorbierenden Stoffes folgendermaßen ausdrücken:

$$B(W) = \frac{c \ln 10}{n N' W} \varepsilon(W). \quad (13)$$

Dabei ist $N' = 6,02 \cdot 10^{23}$ die Zahl der Moleküle pro Millimol³³⁾. Durch Gln. (12) und (13) ist das zweite Integral von Gl. (9') auf das Absorptionsspektrum zurückgeführt.

Da das Absorptionsspektrum leichter und genauer als das Fluoreszenzspektrum gemessen werden kann, ist es zweckmäßig, auch das erste Integral auf das Absorptionsspektrum zurückzuführen. Bei Molekülen der betrachteten Art, deren Elektronenanregungsenergie sich auf eine größere Zahl von Atomen verteilt, sind die Kernbewegungsfreiheitsgrade des Anregungszustandes von denen des Grundzustandes nur wenig verschieden. Es sind daher die Übergangsmomente näherungsweise symmetrische Funktionen der Kernbewegungsenergie von Grund- und Anregungszustand:

$$M(w, w') \sim M(w', w).$$

(Im Gegensatz zur bisherigen Bezeichnungsweise sind w und w' jetzt zwei beliebige feste Energiewerte, die beide dem Grund- oder dem Anregungszustand angehören können. Die Zuordnung ist wie bisher dadurch gegeben, daß das an erster Stelle auftretende Argument sich auf den Grundzustand, das zweite auf den Anregungszustand bezieht.)

Wegen der näherungsweisen Übereinstimmung der Kernbewegungsfreiheitsgrade der beiden Zustände ist außerdem

$$g(w) \sim g'(w).$$

Als Folge dieser Symmetriebeziehungen ergibt sich aus Gln. (11) und (12)

$$B(W) \sim \frac{\pi^2 \hbar^3 c^3}{n^3 (2 W_0 - W)^3} A(2 W_0 - W),$$

³³⁾ Diese Konstante tritt an Stelle der Avogadroschen Zahl deshalb hier auf, weil die übliche chemische Konzentrationseinheit Mol/Liter oder mMol/cm³ zugrunde gelegt ist.

wodurch eine Beziehung zwischen dem Fluoreszenzspektrum und dem bei $W = W_0$ gespiegelten Absorptionsspektrum hergestellt ist. Der annähernd spiegelsymmetrische Intensitätsverlauf in Absorptions- und Fluoreszenzspektren ist seit langem bekannt und Gegenstand des von Lewschin³⁴⁾ quantitativ allerdings etwas anders formulierten Gesetzes der „Spiegelkorrespondenz“. Mit dieser Beziehung und den Gln. (11)–(13) ergibt Gl. (9') schließlich

$$F_{kl} = \frac{3 (\ln 10)^2 \hbar c^2}{4 \pi^3 n^2 N'^2 R_{kl}^6} \int_{W=0}^{\infty} \frac{\varepsilon(W) \varepsilon(2W_0 - W)}{W(2W_0 - W)} dW \sim \frac{3 \hbar c^2 J(W)}{4 \pi^3 n^2 N'^2 W_0^2 R_{kl}^6} \quad (14)$$

mit

$$J(W) = (\ln 10)^2 \int_{W=0}^{\infty} \varepsilon(W) \varepsilon(2W_0 - W) dW. \quad (15)$$

Dabei ist davon Gebrauch gemacht, daß Absorptions- und Fluoreszenzspektren des gleichen Moleküls und demgemäß auch die Funktionen $\varepsilon(W)$ und $\varepsilon(2W_0 - W)$ einander nur in einem schmalen Bereich beiderseits W_0 überdecken, so daß darin $W \sim W_0$ gesetzt werden kann. Diesen Ausdruck für F_{kl} schreibt man zweckmäßig in der Form

$$F_{kl} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R_{kl}} \right)^6 \quad (16)$$

mit

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{3 \hbar \tau_0 c^2 J(W)}{4 \pi^3 n^2 N'^2 W_0^2}}. \quad (17)$$

R_0 ist nach Gl. (16) und der Bedeutung von F_{kl} der schon erwähnte kritische Molekülabstand, bei dessen Unterschreitung der Energieübergang innerhalb der Anregungsdauer einsetzt. Zur Auswertung von Gl. (17) ist es zweckmäßig, den molaren Extinktionskoeffizienten als Funktion der Frequenz $\nu = \frac{W}{h}$ oder der

Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ der Lichtquanten zu schreiben und auch W_0 durch die entsprechende Frequenz ν_0 oder Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ des reinen Elektronenübergangs auszudrücken. $J(W)$ geht dann in die analog Gl. (15) gebildeten Integrale $J(\nu)$ bzw. $J(\tilde{\nu})$ über.

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{3 \tau_0 c^2 J(\nu)}{8 \pi^4 n^2 N'^2 \nu_0^2}} = \sqrt[6]{\frac{3 \tau_0 c J(\tilde{\nu})}{8 \pi^4 n^2 N'^2 \tilde{\nu}_0}} \quad (17')$$

Die ungefähre Größe von R_0 erkennt man am besten, wenn man die Überdeckung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren durch die Größe

$$\frac{1}{\Delta \nu} = \frac{\int \varepsilon(\nu) \cdot \varepsilon(2\nu_0 - \nu) d\nu}{(\int \varepsilon(\nu) d\nu)^2}$$

beschreibt und von der bekannten, allerdings nur näherungsweise gültigen, Beziehung

$$\frac{1}{\tau_2} \sim \frac{8 \pi \ln 10 n^2 \nu_0^2}{N' c^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

(vgl. z. B. F. Perrin²²⁾) Gebrauch macht. (Sämtliche Integrale sind über den Bereich des zugehörigen Absorptionsgebiets zu erstrecken.) Man erhält dann

$$R_0 \sim \frac{\lambda_0}{2 \pi n} \sqrt[6]{\frac{3}{8} \frac{\tau_0}{\tau_2 \nu_0}} = \frac{\lambda_0}{2 \pi n} \sqrt[6]{\frac{3}{8} \frac{\eta_0^2}{\tau_0 \Delta \nu}} \quad (17'')$$

³⁴⁾ W. L. Lewschin, Z. Physik 72, 368 (1931).

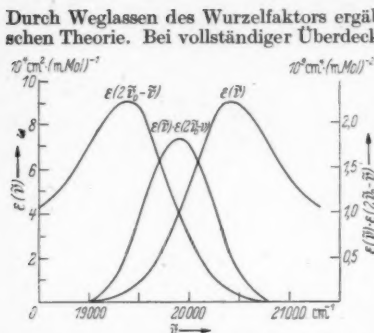


Abb. 2. Absorptionskurve $\varepsilon(\bar{\nu})$, Spiegelkurve $\varepsilon(2\nu_0 - \bar{\nu})$ und deren Produktkurve für Fluorescein in Wasser (10^{-5} m Lösung mit $n/100$ NaOH)

sich für einen bei 6000 Å absorbierenden Farbstoff $\Delta\nu \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ergibt. Mit $\tau_0 \sim 10^{-8} \text{ sec}$ und $\eta_0 = 1$, $n = 1$ ergibt sich ein Wert von $R_0 \sim 70 \text{ Å}$, ein Wert, der kleiner ist als die Werte der J. und F. Perrinschen Theorien und besser als jene mit der Beobachtung übereinstimmt.

Zur genauen Berechnung von R_0 geht man zweckmäßig von Gl. (17') aus. Für Fluorescein in Wasser ist $n = 1,34$ und $\tau_0 = 5,07 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$, letzteres nach direkter fluorimetrischer Messung von Szymanowski³⁵⁾. Die zur Berechnung von $J(\bar{\nu})$ benutzten Spektren sind in Abb. 2 wiedergegeben. $\varepsilon(\bar{\nu})$ ist das an einer 10^{-5} -molaren Fluoresceinlösung in $n/100$ NaOH gemessene Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 20400 cm^{-1} . Vom Fluoreszenzspektrum wurden nur einige Punkte zur Festlegung des Maximums bei 19400 cm^{-1} gemessen. Das arithmetische Mittel der Maxima ergibt den Wert $\bar{\nu}_0 = 19900 \text{ cm}^{-1}$, mit dem die Spiegelkurve $\varepsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})$ berechnet ist. Durch graphische Integration über die in Abb. 2 ebenfalls dargestellte Produktfunktion ergibt sich $J(\bar{\nu}) = 7,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 (\text{mMol})^{-2}$. Mit diesen Werten liefert Gl. (17')

$$R_0 = 50 \text{ Å}.$$

Für Chlorophyll a, den Hauptbestandteil des natürlichen Chlorophyll, ist $\tau_0 \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ [von F. Perrin³⁶⁾ aus der Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenzpolarisation berechnet]. Nach den von Dhéré und Mitarbeitern³⁷⁾ photographierten Spektren scheinen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum in Äthyläther fast an der gleichen Stelle des Spektrums zu liegen ($\bar{\nu}_{\text{abs}} = 15130 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{fl}} = 15100 \text{ cm}^{-1}$). Aus dieser Angabe und dem von Sprecher von Bernegg³⁸⁾ quantitativ gemessenen Absorptionsspektrum ergibt sich $J(\bar{\nu}) = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 (\text{mMol})^{-2}$. Mit $n = 1,35$ für Äthyläther folgt

$$R_0 = 80 \text{ Å} (\text{Chlorophyll}).$$

Zwischen Chlorophyllmolekülen ist also ein Energieübergang auf noch größere Abstände zu erwarten als zwischen Farbstoffmolekülen vom Fluoresceintypus. Dies

³⁵⁾ W. Szymanowski, Z. Physik **95**, 440 (1935).

³⁶⁾ F. Perrin, Ann. Chim. Physique **12**, 169 (1929).

³⁷⁾ Ch. Dhéré, C. R. Acad. Sci. Paris **158**, 64 (1914).

³⁸⁾ A. Sprecher von Bernegg, E. Heierle und F. Almasy, Biochem. Z. **233**, 45 (1935).

Durch Weglassen des Wurzelfaktors ergäbe sich der viel zu große Wert der J. Perrinschen Theorie. Bei vollständiger Überdeckung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\varepsilon(2\nu_0 - \nu) \sim \varepsilon(\nu)$) wäre $\Delta\nu$ etwa gleich deren Halbwertsbreite. Wenn diese Halbwertsbreite durch das Zerhacken der emittierten Strahlung infolge der phasenändernden Stöße der Lösungsmittelmoleküle in Zeitintervallen der mittleren Größe t bestimmt wäre, so ergäbe sich für $\eta_0 = 1$ und $n = 1$ die der F. Perrinschen ähnliche Formel

$$R_0 \sim \frac{\lambda_0}{2\pi} \sqrt{\frac{t}{\tau}}.$$

Tatsächlich sind Absorptions- und Fluoreszenzspektren des gleichen Moleküls weit davon entfernt, einander völlig zu überdecken.

$\frac{1}{\Delta\nu}$ ist daher nur etwa $1/10$ der reziproken Halbwertsbreite und diese bei Farbstoffen etwa $1/30$ der Absorptionsfrequenz, woraus

$\Delta\nu \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ergibt. Mit $\tau_0 \sim 10^{-8} \text{ sec}$ und $\eta_0 = 1$, $n = 1$ ergibt sich ein Wert von $R_0 \sim 70 \text{ Å}$, ein Wert, der kleiner ist als die Werte der J. und F. Perrinschen Theorien und besser als jene mit der Beobachtung übereinstimmt.

wird durch die geringe Breite des Absorptionsmaximums (Halbwertsbreite $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) und die starke Überdeckung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum bewirkt.

Es ist allerdings möglich, daß Absorptions- und Fluoreszenzmaximum tatsächlich weiter auseinanderliegen, als es auf den fotografierten Spektren erscheint. Die nach langen Wellen abnehmende Plattenempfindlichkeit täuscht das Absorptionsmaximum bei niederen, das Fluoreszenzmaximum bei höheren Wellenzahlen vor. Tatsächlich liegt das wahre Absorptionsmaximum nach Sprecher von Bernegg³⁹⁾ bei 15200 cm^{-1} , also 70 cm^{-1} höher als das photographisch bestimmte Maximum. Unter der Annahme einer gleichgroßen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums in entgegengesetzter Richtung ergibt sich dessen vermutliche wahre Lage bei 15025 cm^{-1} und $\bar{\nu}_0 = 15110 \text{ cm}^{-1}$. Aber auch hiermit ergibt sich noch eine starke Überdeckung der Spektren, es wird $J(\bar{\nu}) = 0,90 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2 \cdot (\text{mMol})^{-2}$ und $R_0 = 77 \text{ ÅE}$.

Als Repräsentant einer anderen Klasse fluoreszierender Verbindungen möge noch das Chinin betrachtet werden. Die Fluoreszenzdauer des in saurer Lösung vorliegenden Ions ist nach F. Perrin²²⁾ von der gleichen Größenordnung ($4 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$) wie die von Chlorophyll. Das Absorptionsmaximum ist jedoch erheblich niedriger und breiter ($\epsilon_{\text{max}} = 7000 \text{ cm}^2 (\text{mMol})^{-1}$, Halbwertsbreite 5000 cm^{-1} ³⁹⁾). Wegen der geringen Überdeckung und der Breite der Spektren ist $J(\bar{\nu})$ nur von der Größenordnung $10^8 \text{ cm}^2 (\text{mMol})^{-2}$ und R_0 daher um eine Zehnerpotenz kleiner als bei Chlorophyll. Die Energiewanderung ist daher nur bei sehr dichter Lagerung der Moleküle, etwa im Kristall, möglich. Für Anthracen, Äsculin und andere fluoreszierende Verbindungen dieser Art dürfte das gleiche gelten.

Die betrachteten Stoffe sind solche hoher Fluoreszenzausbeute. Von zwei Molekülen mit gleichen Spektren aber verschiedener Fluoreszenzausbeute η hat das schwächer fluoreszierende auch eine kürzere Anregungsdauer τ und damit nach Gl. (17) bzw. (17') den kleineren Wert R_0 . Nur bei hoher Fluoreszenzausbeute ist Energieübergang über größere Entfernungen zwischen den Molekülen möglich.

§ 5. Energieübergang in Lösung

Mit der in Gl. (16) enthaltenen Abstandsabhängigkeit des Kopplungselements F_{11} (umgekehrt proportional der 6ten Potenz) läßt sich der Energieübergang bei der anzunehmenden statistischen Verteilung der Farbstoffmoleküle in der Lösung berechnen. Bei geringen Konzentrationen wird es dabei genügen, allein das nächste Nachbarmolekül des angeregten zu betrachten. Abstände zwischen R und $R + dR$ haben die Moleküle innerhalb eines Volumens dv , wenn $v = \frac{4\pi}{3} R^3$ ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei gleichmäßiger Verteilung auf ein Volumen V ein beliebiges einer sehr großen Zahl von N' Molekülen als das nächste in dv liegt, ist nach elementaren Formeln der Statistik

$$w(v) dv = \lim_{N' \rightarrow \infty} \frac{N' dv}{V} \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N'-1} = e^{-\xi} d\xi \quad (18)$$

mit

$$\xi = \frac{N'v}{V} = N'cv. \quad (19)$$

³⁹⁾ Absorptionsspektrum nach Fischer⁴⁰⁾, vgl. auch Landolt-Börnsteins Tabellen, II. Erg.-Bd., S. 673, Fluoreszenzspektrum nach Kortüm und Finkh⁴¹⁾.

⁴⁰⁾ H. Fischer, Diss. Zürich 1925.

⁴¹⁾ G. Kortüm und B. Finkh, Spectrochim. acta 2, 138 (1944).

Wenn hierbei N' wieder gleich der Molekülnzahl im Millimol gewählt wird, ist V das in Litern gemessene Molvolumen und c die Konzentration in der üblichen Einheit Mol/l. (Eine Verwechslung mit der Lichtgeschwindigkeit, die in früheren Zwischenrechnungen ebenfalls mit c bezeichnet wurde, ist wohl nicht zu befürchten.)

Bei der angenommenen Beschränkung auf den nächsten Nachbarn des angeregten Moleküls erhält man die Ausstrahlung des Primärmoleküls durch Mittelung der in Gl. (3) berechneten Ausstrahlungswahrscheinlichkeit über die

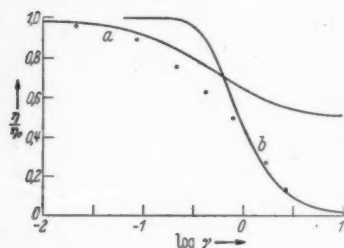


Abb. 3. Anteil des Primärmoleküls an der Ausstrahlung in Abhängigkeit von dem dimensionslosen Konzentrationsmaß γ [Gl. (22)]. Kurve a [Gl. (23)] gilt für niedere, Kurve b [Gl. (29)] für hohe Konzentration. Die Punkte sind durch Auswertung der Polarisationsmessungen an Fluorescein in Glycerin nach § 6 erhalten

durch Gl. (18) gegebene Verteilung der Molekülabstände. Die in Gl. (3) auftretende Größe $\tau \cdot F$ ist nach den Gln. (16), (1) und (19)

$$\tau \cdot F = \frac{\tau}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{\eta}{\eta_0} R_0^6 \left(\frac{4\pi}{3v} \right)^2 = \frac{\eta}{\eta_0} R_0^6 \left(\frac{4\pi N'c}{3\xi} \right)^2.$$

Mit der Definition einer kritischen Konzentration

$$c_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N' R_0^3} = \left(\frac{7,35 \cdot 10^{-8}}{R_0} \right)^3 \quad (20)$$

lautet dies

$$\tau \cdot F = \frac{\eta}{\eta_0} \left(\frac{c}{c_0} \right)^2 \frac{1}{\xi^2}. \quad (21)$$

Als dimensionsloses Konzentrationsmaß sei ferner die Größe

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}} \cdot \frac{c}{c_0} \quad (22)$$

eingeführt. Dann ist nach den Gln. (3) und (21) der Bruchteil der vom Primärmolekül ausgestrahlten Energie, gemittelt über alle vorkommenden Abstände gegeben durch⁴²⁾

$$\frac{\eta_1}{\eta} = \int_0^\infty \frac{1 + \tau F}{1 + 2\tau F} e^{-\xi} d\xi = 1 - \frac{\gamma}{\sqrt{2}} \left[\sin \gamma \sqrt{2} \cdot \text{Ci } \gamma \sqrt{2} + \cos \gamma \sqrt{2} \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \text{Si } \gamma \sqrt{2} \right) \right]. \quad (23)$$

Si und Ci sind dabei die Funktionen Integralsinus und -cosinus. Der Verlauf der nach Gl. (23) vom Primärmolekül ausgestrahlten Energie ist in Abb. 3 als Funktion des Konzentrationsmaßes γ dargestellt. Für $\gamma = 1$ (entsprechend der kritischen Konzentration bei der Fluoreszenzausbeute η_0 der unendlichen Verdünnung) ist $\eta_1/\eta = 0,645$, das Lichtquant wird also bereits mit beträchtlicher

⁴²⁾ Das Integral ergibt sich unter leichten Umformungen nach W. Magnus und F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der Mathematischen Physik. Springer, Berlin 1943, S. 124.

Wahrscheinlichkeit nicht durch das Primärmolekül I, sondern durch ein Nachbarmolekül ausgestrahlt. Von der Konzentration c_0 ab findet also beträchtliche Energieabwanderung vom Primärmolekül statt. Aus den in § 4 berechneten kritischen Molekülabständen ergeben sich nach Gl. (20) nachstehende Werte für die kritischen Konzentrationen:

Fluorescein (in Äthylalkohol)	$c_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
Chlorophyll (in Äthyläther)	$c_0 = 7,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Dagegen liegen die Werte für Chinin und ähnliche Stoffe um mehrere Zehnerpotenzen höher.

Wegen der Berücksichtigung nur des nächsten Nachbarmoleküls gibt Gl. (23) nur für Konzentrationen unterhalb der kritischen richtige Werte für die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit des Primärmoleküls. Bei höheren Konzentrationen sind auch weiter entfernte Moleküle mit zu berücksichtigen. Es ist andererseits zu erwarten, daß in diesem Falle die bei der Herleitung von Gl. (23) berücksichtigten statistischen Schwankungen der Molekülabstände von geringerer Bedeutung sind, und daß die Durchführung der Rechnung für eine mittlere Molekülverteilung zu einem annähernd richtigen Ergebnis führt.

Es sei daher angenommen, daß die Molekülschwerpunkte ein reguläres Gitter irgendwelcher Art bilden. Der Ortsvektor des Moleküls k sei demgemäß

$$\mathfrak{R}_k = \mathfrak{f} \cdot R_g,$$

wo R_g die Gitterkonstante und \mathfrak{f} ein dimensionsloser Vektor ist, dessen Komponenten die Indizes des Gitterpunktes, ein rationales Zahlentripel sind. Sei ferner

$$\mathfrak{f} - \mathbf{I} = \mathfrak{s}_{k1},$$

so ist nach Gl. (16)

$$F_{k1} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R_g} \right)^6 \frac{1}{|\mathfrak{s}_{k1}|^6}. \quad (24)$$

Nun sei der Übergang zu einer Kontinuumstheorie vollzogen, indem die nur an den Gitterpunkten definierten ϱ_k durch eine stetige und differenzierbare Funktion $\varrho(\mathfrak{R}, t)$ interpoliert werden. Bei geeigneter Normierung stellt diese Funktion die mittlere räumliche Verteilung der Anregungswahrscheinlichkeit dar. Entwicklung in eine Taylorsche Reihe ergibt

$$\varrho_1 = \varrho_k - R_g (\mathfrak{s}_{k1} \cdot \text{grad } \varrho) + \frac{R_g^2}{6} |\mathfrak{s}_{k1}|^2 \Delta \varrho + \dots \quad (25)$$

Dabei sind außer den vernachlässigten Gliedern höherer als zweiter Ordnung in R_g auch die nicht drehinvarianten Glieder zweiter Ordnung nicht angeschrieben. Mit Gln. (24), (25) erlangt Gl. (2) bei Summation über alle Punkte des zugrunde gelegten regulären Gitters eine Form, die von den Richtungen der Gitterachsen unabhängig sein muß. Daher fallen alle nicht drehinvarianten Glieder erster und zweiter Ordnung in R_g heraus und es bleibt die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = A \cdot \Delta \varrho - \frac{1}{\tau} \varrho \quad (26)$$

mit der Abkürzung

$$A = \frac{R_0^6}{6 \tau_0 R_g^2} \sum \frac{1}{|\mathfrak{s}_{k1}|^4}.$$

Bei z Molekülen in der Gitterzelle sind in der Volumeinheit z/R_g^3 Moleküle vorhanden. Da diese Zahl andererseits in einer Lösung der Konzentration c gleich $N'c$

ist, ergibt sich

$$R_s = \sqrt[3]{\frac{z}{N'c}}$$

und

$$\Lambda = \frac{s}{\tau_0} K_0^6 (N'c)^{1/6} \quad (27)$$

mit der dimensionslosen Konstanten

$$s = \frac{1}{6 z^{1/6}} \sum \frac{1}{|\delta_{ki}|^4} \quad (28)$$

Diese Summe ist über sämtliche Gitterpunkte zu erstrecken. Ihre Auswertung ergibt für

einfach kubisches Gitter	$s = 2,76$
kubisch flächenzentriertes Gitter	$s = 2,66$
kubisch raumzentriertes Gitter	$s = 2,66$
Diamantgitter	$s = 3,02$

Diese Gittertypen besitzen als mögliche Konfigurationen der statistisch im Lösungsraum verteilten Moleküle natürlich nur geringe Realisierungswahrscheinlichkeiten, immerhin nähern sie aber besser als weniger gleichmäßige Verteilungen die statistische an. Deshalb und wegen der geringen Unterschiede in den Zahlenwerten von s erscheint es gerechtfertigt, die zunächst nur für spezielle reguläre Gitter abgeleitete Gl. (27) mit einem mittleren Wert von s auch für die statistische Molekülverteilung in der Lösung anzunehmen. Es sei für die weiteren Rechnungen der Wert $s = 2,81$ zugrunde gelegt.

Gl. (26) stellt im Rahmen der hier durchgeführten Kontinuumstheorie das Abklingen der Anregungswahrscheinlichkeit verbunden mit deren räumlichem Ausgleich dar. Wenn das die Abklingung berücksichtigende Glied durch die Substitution

$$q(\mathfrak{R}, t) = \sigma(\mathfrak{R}, t) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

zum Verschwinden gebracht wird, geht Gl. (26) über in

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \Lambda \cdot \Delta \sigma \quad (26')$$

Diese ist mit der bekannten Differentialgleichung der Wärmeleitung und der Diffusion identisch. Sie besagt, daß sich die Anregungswahrscheinlichkeit unter den Molekülen der Lösung nach den gleichen formalen Gesetzen ausbreitet, welche jene Vorgänge beherrschen. Entsprechend der Einsteinschen Gleichung für die mittlere Verschiebung bei der Diffusion materieller Teilchen durchwandert daher auch die Anregungsenergie Strecken, die der Wurzel der Zeit proportional sind. Die Größe Λ hat die gleiche Dimension Fläche/Zeit wie der Diffusionskoeffizient oder die Temperaturleitfähigkeit und ist daher mit diesen Größen unmittelbar vergleichbar⁴³⁾. Nach Gl. (27) ist Λ konzentrationsabhängig, und zwar ist der der kritischen Konzentration nach Gl. (20) entsprechende Wert

$$\Lambda_0 = \frac{9s}{16\pi^2} \frac{1}{\tau_0 (N'c_0)^{1/6}} \sim \frac{0,159}{\tau_0 (N'c_0)^{1/6}}$$

⁴³⁾ Die Analogie zwischen Anregungszustand und einem materiellen Teilchen, die Frenkel durch die Einführung der Bezeichnung „Exciton“ unterstrich, kommt auch hier zum Ausdruck. Λ kann als Diffusionskoeffizient eines solchen Excitons aufgefaßt werden.

Mit den Daten für Fluorescein ist z. B. $A_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Bereits in wässriger Lösung ist der Diffusionskoeffizient kleiner als dieser Wert (für den ähnlichen Farbstoff Rhodamin B wurde $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ gemessen)⁴⁴⁾, noch kleiner sind natürlich die Diffusionskoeffizienten in zähen oder gar in festen Lösungsmitteln wie Glycerin oder Zucker. Es ist daher verständlich, daß für fluoreszierende Farbstoffe die hier behandelte Energiewanderung die konvektive Wanderung durch Diffusion angeregter Moleküle überwiegt. Hingegen ist für fluoreszierende Stoffe vom Typus des Chinin wegen der höheren kritischen Konzentration A_0 wesentlich kleiner und wird in Lösungsmitteln normaler Zähigkeit von der Diffusionskonstanten übertroffen, so daß dort der konvektive Transport der Energie überwiegt.

Die Abwanderung der Anregungsenergie vom Primärmolekül wird durch die aus der Wärmeleitungstheorie bekannte Quellenfunktion dargestellt:

$$\sigma(\mathfrak{R}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi At^3}} e^{-\frac{R^2}{4At}} \quad (|\mathfrak{R}| = R).$$

Die Anregungswahrscheinlichkeit $\sigma_1(t)$ des bei $R = 0$ lokalisierten Primärmoleküls ergibt sich durch Integration über den Bereich seiner Gitterzelle, die hier durch eine Kugel gleichen Volumens, also vom Radius

$$R_N = \sqrt{\frac{3}{4\pi N'c}}$$

ersetzt werden möge.

$$\sigma_1(t) = 4\pi \int_0^{R_N} \sigma(\mathfrak{R}, t) R^2 dR = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_N} e^{-\xi^2} \xi^2 d\xi = \Phi(\xi_N) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi_N e^{-\xi_N^2}.$$

Dabei ist $\Phi(\xi_N) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_N} e^{-\xi^2} d\xi$ das Gaußsche Fehlerintegral und

$$\xi_N = \frac{R_N}{2\sqrt{At}} = \frac{\kappa}{\gamma} \frac{\eta_0}{\eta} \sqrt{\frac{\tau}{t}}.$$

Hier ist außer der in Gl. (22) bereits definierten dimensionslosen Konzentration γ noch folgende dimensionslose Konstante eingeführt:

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}s}} \sqrt{\frac{4\pi^2}{3}} = 1,55.$$

Die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit des Primärmoleküls ergibt sich hiernach zu

$$\eta_1 = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \varrho_1(t) dt = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \sigma_1(t) e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \left[\Phi(\xi_N) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi_N e^{-\xi_N^2} \right] e^{-\frac{t}{\tau}} dt.$$

Nach den Formeln der Laplace-Transformation (vgl. z. B. Magnus-Oberhettinger l. c., S. 128) erhält man hieraus unter Berücksichtigung von Gl. (1)

$$\frac{\eta_1}{\eta} = 1 - \left(1 + \frac{\kappa}{\gamma} \right) e^{-\frac{\kappa}{\gamma}}. \quad (29)$$

Gl. (29) gilt wegen der nicht berücksichtigten statistischen Schwankungen in den Molekülabständen nur für solche Konzentrationen, bei welchen Energie-

⁴⁴⁾ S. I. Wawilow, Z. Physik **31**, 750 (1925).

wanderung über mehrere Moleküle hinweg stattfindet ($\gamma \gg 1$). Dagegen gilt Gl. (23) für denjenigen Konzentrationsbereich, in welchem vom Primärmolekül Energieübergang nur zum nächsten Nachbarn geschieht ($\gamma \ll 1$). Für $\gamma \sim 1$ ist die Energiewanderung stärker als sie nach einer der beiden Formeln berechnet wird. In Abb. 3 ist der Verlauf beider Funktionen in Abhängigkeit von der Größe γ dargestellt.

§ 6. Konzentrationsdepolarisation

Bei der Berechnung des Energieübergangs in § 3 war die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle durch ihren Mittelwert $u_{k,1}$ über sämtliche Orientierungen bei festem Abstand ersetzt worden. Die Theorie gilt also streng nur für Lösungsmittel geringer Zähigkeit, in welchen die Brownsche Rotationsbewegung der fluoreszierenden Moleküle rasch gegenüber dem Energieübergang erfolgt. Der Nachweis der Energiewanderung durch die Konzentrationsdepolarisation ist aber nur in zähen oder festen Lösungsmitteln möglich, in denen allein polarisierte Fluoreszenz ohne Störung durch andere Vorgänge beobachtbar ist. Dabei sind die Moleküle starr gegeneinander orientiert, der Energieübergang verläuft rascher oder langsamer als nach der hier durchgeführten Theorie, je nachdem ob die Wechselwirkungsenergie über oder unter dem Mittelwert liegt. Da unter konkurrierenden Übergangsprozessen die rascheren bevorzugt stattfinden, ist anzunehmen, daß im ganzen die Energiewanderung etwas rascher verläuft, jedoch wird die Abweichung von der Theorie kaum beträchtlich sein.

Eine exakte Behandlung der Konzentrationsdepolarisation würde eine vektorielle Theorie erfordern, in der die einzelnen Komponenten der Schwingungsrichtungen der Moleküle unterschieden sind. Hier interessiert die Konzentrationsdepolarisation nicht an sich, sondern nur als Nachweismethode der Energiewanderung. Es soll daher auf die Durchführung der vektoriellen Theorie verzichtet und die oben formulierte skalare Theorie zu einer näherungsweisen Berechnung der Konzentrationsdepolarisation benutzt werden. Diese Möglichkeit ergibt sich daraus, daß das Lichtquant bei der Ausstrahlung vom Primärmolekül maximal, bei Ausstrahlung durch ein anderes Molekül erheblich weniger polarisiert ist. Vereinfachend sei angenommen, daß es im letzteren Falle unpolarisiert sei, ein Fehler, der durch die raschere Energiewanderung zwischen den starr orientierten Molekülen teilweise kompensiert wird. Bei additiver Zusammensetzung des Polarisationsgrades aus den Beiträgen der einzelnen Moleküle wäre $p/p_{\max} = \eta_1/\eta$, wo p_{\max} der maximale Polarisationsgrad in verdünnter Lösung ist und die anderen Größen ihre bisherige Bedeutung haben. Eine exaktere Rechnung durch Addition der Polarisationskomponenten des von den einzelnen Molekülen ausgestrahlten Lichts⁴⁵⁾ ergibt genauer für polarisierte Einstrahlung und Beobachtung in gleicher oder entgegengesetzter Richtung

$$\frac{p}{p_{\max}} = \frac{6 \eta_1/\eta}{5 + \eta_1/\eta} \quad (30)$$

Für unpolarisierte Einstrahlung und Beobachtung in senkrechter Richtung ergibt sich in gleicher Weise

$$\frac{p}{p_{\max}} = \frac{9 \eta_1/\eta}{10 - \eta_1/\eta} \quad (30')$$

⁴⁵⁾ Vgl. hierzu die Rechnungen von F. Perrin⁴⁶⁾.

In der betrachteten Näherung ergibt also der Konzentrationsverlauf von η_1/η den Polarisationsgrad der Fluoreszenz. Beim Vergleich mit dem Experiment ist allerdings zu beachten, daß die in Gl. (22) definierte dimensionslose Variable γ nur bei konstanter Fluoreszenzausbeute der Konzentration proportional ist. Nach Abb. 1 ist dies bei beginnender Konzentrationsdepolarisation der Fall, während mit deren weiterem Verlauf die Ausbeute verringert wird. Obwohl diese sogenannte Konzentrationslöschung auf das engste mit dem Vorgang der Energiewanderung zusammenhängt und einer theoretischen Behandlung ebenfalls zugänglich ist⁴⁶⁾, soll der Zusammenhang zwischen γ und der Farbstoffkonzentration hier mittels der empirischen Daten der Abb. 1 hergestellt werden. Für die kritische Konzentration c_0 sei der in § 5 für Wasser als Lösungsmittel berechnete Wert von $3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l benutzt, da die entsprechenden Daten für Glycerin nicht vorliegen.

Zum Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist der nach Gl. (30) aus den Polarisationsdaten von Pheofilov und Sveshnikov¹⁸⁾ errechnete Anteil des Primärmoleküls an der Ausstrahlung in der angegebenen Weise auf die γ -Skala reduziert und in Abb. 3 den theoretischen Grenzformeln gegenübergestellt. Die so erhaltenen Punkte stimmen im Bereich niedriger Konzentrationen mit der Kurve *a* [Gl. (23)] und im Bereich hoher Konzentrationen mit der Kurve *b* [Gl. (29)] gut überein. Dadurch wird nicht nur die in den Gln. (23) und (29) zum Ausdruck kommende Konzentrationsabhängigkeit, sondern auch das Verfahren zur Berechnung der kritischen Konzentration c_0 bestätigt.

Die Polarisationen der Farbstoffe Eosin und Rhodamin B zeigen ähnlichen Konzentrationsverlauf wie die von Fluorescein. Wie bereits erwähnt, sind auch sowohl die berechneten als die gemessenen kritischen Konzentrationen von etwa gleicher Größe. Abweichenden Verlauf zeigt die ebenfalls von Pheofilov und Sveshnikov gemessene Polarisation von Trypaflavin, die mit zunehmender Konzentration nach Durchlaufen eines Minimums bei $p/p_{\max} \sim 0,45$ wieder ansteigt. Dieser Farbstoff zeigt die weitere Besonderheit, daß seine Konzentrationslöschung bereits bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen einsetzt als die der anderen Farbstoffe. Infolgedessen ist die Veränderung im Verlauf der Depolarisationskurve, die sich bei der Umrechnung von der Konzentrations- auf die γ -Skala ergibt, hier besonders groß. Führt man die Transformation unter Zugrundelegung der empirischen Löschdaten durch, so verschwindet auf der γ -Skala das Minimum und es ergibt sich ein monotoner Verlauf wie bei den anderen Farbstoffen. Die Besonderheit dieses Farbstoffes beruht also allein auf der schon bei niedrigen Konzentrationen einsetzenden Löschung, deren Erklärung hier nicht zur Diskussion steht. Das Polarisationsminimum kommt dadurch zustande, daß von einer gewissen Konzentration ab die Verringerung der Anregungsdauer infolge der Löschung die raschere Energiewanderung überwiegt, so daß die Energieabwanderung vom Primärmolekül nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt.

§ 7. Energiewanderung bei höheren Konzentrationen

Oberhalb der kritischen Konzentration c_0 ist die Abwanderung der Energie von Primärmolekül durch Gl. (29) gegeben. Diese geht für sehr hohe Konzentra-

⁴⁶⁾ Der Weg hierzu ist in einer bereits erschienenen Veröffentlichung angedeutet [Förster²⁴⁾].

tionen über in

$$\frac{\eta_1}{\eta} \sim \frac{\kappa^2}{2 \gamma^2} = \frac{\kappa^2}{2} \frac{\eta_0 c_0^2}{\eta c^2} \quad \left(\frac{\kappa^2}{2} \sim 1,20 \right). \quad (29')$$

Bei unveränderter Fluoreszenzausbeute ($\eta = \eta_0$) nimmt also der Bruchteil der vom Primärmolekül ausgestrahlten Energie umgekehrt mit dem Quadrat der Konzentration ab. Da bei der Art des Übertragungsprozesses keines der anderen am Ausstrahlungsvorgang beteiligten Moleküle eine größere Ausstrahlungswahrscheinlichkeit als das Primärmolekül erlangt, nimmt deren Zahl proportional dem Quadrat der Konzentration zu. Bei der hundertfachen kritischen Konzentration sind dies (immer $\eta = \eta_0$ vorausgesetzt) etwa 10^4 Moleküle.

Nun findet, wie bereits erwähnt, in Lösungen fluoreszierender Farbstoffe bei höheren Konzentrationen Löschung statt, so daß die Fluoreszenzausbeute rasch abnimmt. Sie kann sogar (wie bei Trypaflavin) durch die damit verbundene Verkürzung der Anregungsdauer bewirken, daß die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit des Primärmoleküls wieder zunimmt. Die Konzentrationslöschung schließt also eine Energiewanderung der betrachteten Art zu einer größeren Zahl von Molekülen aus.

Allerdings ist die Konzentrationslöschung keineswegs zwangsläufig mit der Energiewanderung verbunden. Es sind vielmehr, wie weiter unten noch diskutiert werden soll, durchaus Fälle möglich, in denen auch bei höchsten Konzentrationen keine Löschung eintritt. Hier sollen zunächst die weiteren Voraussetzungen der Theorie im Hinblick auf deren Grenzen bei hohen Konzentrationen betrachtet werden.

Bei so hohen Konzentrationen, für welche die Molekülabstände mit der räumlichen Ausdehnung der Elektronensysteme in den Molekülen vergleichbar sind, läßt sich die Wechselwirkungsenergie nicht mehr nach Gl. (10) als die zweier Dipole darstellen. Der Energieübergang findet zwar auch in diesem Falle nach dem gleichen Mechanismus wie in verdünnten Lösungen statt, jedoch verliert die quantitative Formulierung der Theorie ihre Gültigkeit.

Eine weitere Begrenzung ergibt sich durch die Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts in der Kernbewegungsenergie. Wenn die Theorie eine Übergangsdauer von der Größenordnung der Einstellzeit dieses Gleichgewichts ergibt, verliert sie ihre Gültigkeit. Diese Zeitdauer ist die einiger Molekülzusammenstöße in der Flüssigkeit und daher von der Größenordnung 10^{-12} sec. Bei noch stärkerer Wechselwirkung kann die Energie schließlich in Zeiten übergehen, die kürzer als die Perioden der Kernschwingungen ($3 \cdot 10^{-14}$ sec) sino. Ein angeregtes Molekül gibt dann die empfangene Energie weiter, ehe sich die Kernfiguration gegenüber derjenigen des unangeregten Zustandes geändert hat. In diesem Falle ist die Struktur des Absorptionsspektrums nicht wie in den anderen Fällen durch die Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung, sondern durch die Kopplung der Elektronensysteme benachbarter Moleküle miteinander bestimmt. Der Anregungsvorgang selbst ist wesentlich durch die Nachbarmoleküle mitbestimmt, und es ist richtiger, die Anregungsenergie dem ganzen System von Molekülen als den Einzelmolekülen zuzuschreiben. Theoretisch ist dieser hier nicht weiter zu diskutierende Fall von Frenkel⁴⁷⁾, Peierls⁴⁸⁾, sowie von Franck und

⁴⁷⁾ J. Frenkel, *Physic. Rev.* **37**, 17, 1276 (1931).

⁴⁸⁾ J. Frenkel, *Physik. Z. Sowj. Un.* **9**, 158 (1936).

⁴⁹⁾ R. Peierls, *Ann. Physik* (5) **13**, 905 (1932).

Teller⁵⁰⁾ behandelt worden. In den Scheibeschsen Farbstoffpolymeren scheint er realisiert zu sein.

In den molekularen Lösungen fluoreszierender Farbstoffe ist, wie bereits bemerkt, die Energiewanderung durch die Konzentrationslöschung begrenzt. Bei Konzentrationen von etwa der zehnfachen kritischen ist z. B. im Falle von Fluorescein in Glycerin die Fluoreszenz ausbeute nur noch etwa 20% der maximalen. Infolgedessen führt nach Gl. (29') die Energiewanderung nicht zu 100, sondern nur zu etwa 20 Molekülen, was auch mit den Depolarisationsmessungen in Einklang steht. In dem Bereich bis zu dieser Konzentration, in dem allein die Theorie von Interesse ist, scheinen deren Voraussetzungen gültig zu sein. Der mittlere Molekülabstand ist noch groß gegen die Moleküldimensionen. Da bei einer Anregungsdauer von etwa 10^{-8} sec die Dauer des einzelnen Übergangs nicht kürzer als etwa 10^{-10} sec ist, darf auch die vorherige Einstellung des thermischen Gleichgewichts wohl angenommen werden.

Die Konzentrationslöschung, welche in Farbstofflösungen höherer Konzentration die Anregungsenergie vernichtet, scheint keineswegs zwangsläufig mit der Energiewanderung verknüpft zu sein. Z. B. sind organische Verbindungen wie Anthracen in kristallisierten Zustände fluoreszenzfähig, während gleichzeitig die der hohen Konzentration entsprechenden Energiewanderungserscheinungen ausgeprägt zu beobachten sind [z. B. in Anthracen mit Spuren von Naphthacen nach den Beobachtungen von Winterstein und Schön⁹⁾, Bowen¹⁰⁾ und Weigert¹¹⁾]. Wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt worden ist²⁴⁾, läßt sich die Konzentrationslöschung auf eine mehr oder weniger starke Assoziation zu Doppelmolekülen zurückführen, welche die eingestrahelte oder zugewanderte Anregungsenergie vernichten. Es erscheint verständlich, daß solche Doppelmoleküle zwar in Lösungen, nicht aber in dem geordneten Gefüge von Kristallen vorhanden sind.

Auch in kristallähnlichen Strukturen, in denen die absorptionsfähigen Moleküle an definierten Stellen fest lokalisiert sind, sollte nach dieser Auffassung die Konzentrationslöschung ausbleiben. Nach unseren heutigen Vorstellungen über die Struktur des Assimilationsapparats der Pflanze [vgl. etwa Frey-Wissling⁵¹⁾] und der biologischen Materie überhaupt ist anzunehmen, daß die Chlorophyllmoleküle in einer derart regelmäßigen Weise in die Trägersubstanz eingebettet sind, welche die Assoziation zu Doppelmolekülen ausschließt. Tatsächlich strahlt ja das native Chlorophyll wenigstens einen Teil der zur Photosynthese nicht benutzten Energie als Fluoreszenzstrahlung wieder aus. Seine lokale Konzentration beträgt etwa 0,1 Mol/l, also das hundertfache der kritischen, so daß nach Gl. (29') Energiewanderung über etwa 10^4 Moleküle möglich ist, wenn die quantitativen Aussagen der Theorie in diesem extremen Falle noch gültig sind. Eine Diskussion des Assimilationsvorgangs von diesem Standpunkt ist in einer anderen Veröffentlichung durchgeführt worden⁵²⁾.

⁵⁰⁾ J. Franck und E. Teller, J. chem. Physics 6, 861 (1938).

⁵¹⁾ A. Frey-Wissling, Protoplasma 20, 279 (1938).

⁵²⁾ Th. Förster, Z. Naturforsch. 2b (1947) i. Ersch.

Niedernjessa, Kr. Göttingen.

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. 5. 1947.)

Ein Modell des Kosmos und der Sternentstehung

Von Günther Ludwig und Claus Müller

Inhaltsübersicht

Es wird ein vereinfachtes Modell des expandierenden Weltalls mit abnehmender Gravitationszahl nach der projektiven Relativitätstheorie durchgerechnet und in Übereinstimmung mit den induktiven Überlegungen von P. Jordan¹⁾ gefunden. Ein weiteres Modell scheint geeignet zu sein, deduktiv die von P. Jordan¹⁾ induktiv erschlossenen Beziehungen bei der Entstehung der Sterne zu begründen.

In einer früheren Arbeit des einen von uns²⁾ wurden aus der projektiven Relativitätstheorie Feldgleichungen für Gravitation und Materie abgeleitet, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Erfahrungen am besten darstellen müßten. Setzen wir das elektromagnetische Feld gleich Null, so lauten diese Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R + J^{-1} (J_{|i||k} - J^{ln}_{||n} g_{ik}) \\ - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} \left(J_{|i} J_{|k} - \frac{1}{2} J_{|n} J^{ln} g_{ik} \right) = \frac{1}{2} J^{-1} \dot{S}_{ik}; \\ R + 2 \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-1} J^{ln}_{||n} - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} J_{|n} J^{ln} + b = 0. \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

Hierbei ist g_{ik} der affine metrische Tensor, $R = R^i_i$ die Verjüngung von

$$R_{ik} = I^r_{ir|k} - I^r_{ik|r} + I^r_{ir} I^l_{kl} - I^r_{ik} I^l_{rl}, \quad (1)$$

dem Einsteinschen (verjüngten) Krümmungstensor³⁾. Allgemein bedeutet im folgenden $F_{|k} = \partial F / \partial x^k$, $F^{lk} = F_{|i} g^{ik}$ und $F_{||k}$ die kovariante Ableitung nach x^k .

Um das Gleichungssystem (I) zu lösen, ist es vorteilhaft, die Kinematik einer expandierenden Welt nach der Riemannschen Geometrie zu diskutieren. Wir denken uns also den räumlichen Teil der Welt als Hyperkugel vom Radius ϱ , der nur von der Zeit t abhängt. Dann können wir das Linienelement ansetzen als

$$ds^2 = \varrho(t)^2 d\sigma^2 - dt^2, \quad (2)$$

wobei

$$d\sigma^2 = \sum_{i=0}^3 (dx^i)^2 \quad (3)$$

¹⁾ P. Jordan, Ann. Physik **36**, 64 (1939), Physik. Z. **45**, 183 (1944); Die Herkunft der Sterne. Stuttgart 1947.

²⁾ G. Ludwig, Z. Physik (im Erscheinen).

³⁾ Man beachte, daß in der Literatur das Vorzeichen von R_{ik} verschieden definiert wird.

das euklidische Linienelement auf der Hyperkugel

$$\sum_{i=0}^3 (x^i)^2 = 1 \quad (4)$$

ist. Für die Punkte der Hyperkugel ist

$$\sum_{i=0}^3 x^i dx^i = 0.$$

und es wird wegen

$$dx^0 = -\frac{1}{x^0} \sum_{i=1}^3 x^i dx^i$$

$$ds^2 = \varrho^2 \sum_{i,k=1}^3 \left(\delta_{ik} + \frac{x^i x^k}{(x^0)^2} \right) dx^i dx^k - dt^2, \quad (5)$$

so daß mit $(i, k = 1, 2, 3)$

$$\left. \begin{aligned} g_{ik} &= \varrho(t)^2 \left(\delta_{ik} + \frac{x^i x^k}{(x^0)^2} \right); \\ g_{4k} &= 0; \quad g_{44} = -1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ist. Daraus ergibt sich nun

$$\left. \begin{aligned} g^{ik} &= \frac{1}{\varrho^2} (\delta^{ik} - x^i x^k); \\ g^{4k} &= 0; \quad g^{44} = -1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Zur Berechnung der Dreiindizes-Symbole stellen wir nach einem Gedanken von D. Hilbert⁴⁾ die Differentialgleichung der geodätischen Linie als Eulersche Gleichung des Variationsproblems

$$(I) \quad \delta \int \sqrt{\varrho(t)^2 \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 - t'^2} du \quad (8)$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_{i=0}^3 (x^i)^2 = 1$$

auf. Hierbei sei $x^i = x^i(u)$, $t = t(u)$ und

$$(I) \quad x'^i = \frac{dx^i}{du}, \quad t' = \frac{dt}{du}.$$

Dann lauten die Eulerschen Gleichungen von (8) ($i, j = 0, 1, 2, 3$):

$$\frac{d}{du} \frac{x'^i \varrho^2}{\sqrt{\varrho^2 \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 - t'^2}} - 2 \lambda x^i = 0, \quad (9)$$

$$(2) \quad -\frac{d}{du} \frac{t'}{\sqrt{\varrho^2 \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 - t'^2}} - \frac{\varrho \varrho' \sum_{j=0}^3 (x'^j)^2}{\sqrt{\varrho^2 \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 - t'^2}} = 0, \quad (10)$$

(3) wobei $\varrho = \frac{d\varrho}{dt}$ ist. Führen wir für u speziell die Bogenlänge s als Parameter ein, so ist

$$\varrho^2 \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 - t'^2 = 1, \quad (11)$$

⁴⁾ D. Hilbert, Mathem. Annalen 92, 1 (1924).

und es vereinfacht sich (9), (10) zu

$$x''^i \varrho^2 + 2 \varrho \dot{\varrho} x'^i t' - 2 \lambda x^i = 0, \quad (9')$$

$$t'' + \varrho \dot{\varrho} \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 = 0. \quad (10')$$

Durch Multiplikation von (9') mit x^i und nachfolgender Addition erhalten wir

$$\varrho^2 \sum_{i=0}^3 x^i x''^i + 2 \varrho \dot{\varrho} t' \sum_{i=0}^3 x^i x'^i - 2 \lambda \sum_{i=0}^3 (x^i)^2 = 0. \quad (12)$$

Aus $\sum_{i=0}^3 (x^i)^2 = 1$ wird durch Differentiation

$$\sum_{i=0}^3 x^i x''^i + \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 = 0; \quad \sum_{i=0}^3 x^i x'^i = 0;$$

und damit nach (12)

$$2 \lambda = - \sum_{i=0}^3 (x'^i)^2 = - \sum_{i,k=1}^3 \left(\delta_{ik} + \frac{x^i x^k}{(x^0)^2} \right) x'^i x'^k,$$

wenn wir x^0 durch x^1, x^2, x^3 ausdrücken. Es wird also aus (9') und (10')

$$x''^i + \frac{2 \dot{\varrho}}{\varrho} x'^i t' + x^i \sum_{j,k=1}^3 \left(\delta_{jk} + \frac{x^j x^k}{(x^0)^2} \right) x'^j x'^k, \quad (13)$$

$$t'' + \varrho \dot{\varrho} \sum_{j,k=1}^3 \left(\delta_{jk} + \frac{x^j x^k}{(x^0)^2} \right) x'^j x'^k. \quad (14)$$

Die vier Gleichungen (9') enthalten zusammen mit (10') entsprechend der $(3+1)$ -dimensionalen Struktur des Problems eine überzählige Gleichung. Um dies einzusehen, gehen wir von (11) aus und erhalten durch Differenzieren

$$\varrho^2 \sum_{j=0}^3 x'^j x''^j + \varrho \dot{\varrho} \sum_{j=0}^3 (x'^j)^2 t' - t' t'' = 0.$$

Dies findet man auch durch Summation der mit x'^i multiplizierten Gleichung (9') und Subtraktion der mit t' multiplizierten Gleichung (10').

Wir können also für $i = 1, 2, 3$ die Gleichungen (13), (14) als die Differentialgleichungen der geodätischen Linien auffassen, wenn wir unsere Raum-Zeitmännigfaltigkeit durch die Koordinaten x^1, x^2, x^3 und t beschreiben und die metrische Fundamentalform in der angegebenen Weise zugrunde legen.

Auf Grund der Homogenität unseres Problems in den räumlichen Koordinaten können wir die Behandlung der Gleichungen (8) so vereinfachen, daß wir ihre Lösungen nur im Punkte $x^1 = x^2 = x^3 = 0$ für alle t untersuchen. Dann wird durch die geometrische Homogenität des Raumes garantiert, daß die so gewonnenen physikalischen Ergebnisse in einem auch physikalisch homogenen Raum in allen Raumpunkten gelten.

Zur Vereinfachung der weiteren Rechnungen führen wir nun ein im Punkte $x^1 = x^2 = x^3 = 0, \quad t = t_0$ geodätisches Koordinatensystem $\xi^1, \xi^2, \xi^3, \tau$ ein. Wir benutzen die Substitution

$$x^i = \xi^i - \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau \xi^i,$$

$$t = t_0 + \tau - \frac{1}{2} \varrho_0 \dot{\varrho}_0 \sum_{j=1}^3 (\xi^j)^2,$$

wobei $\varrho_0 = \varrho(t_0)$, $\dot{\varrho}_0 = \dot{\varrho}(t_0)$ ist. Durch die Substitution geht der Punkt $x^1 = x^2 = x^3 = 0$, $t = t_0$ in $\xi^1 = \xi^2 = \xi^3 = \tau = 0$ über. Zur Abkürzung wollen wir nun noch festsetzen, daß durch das Zeichen $\underline{\quad}$ angedeutet wird, daß es sich um Werte im „Nullpunkt“ $x^1 = x^2 = x^3 = \tau = 0$ handelt.

Damit wird nun

$$x'^i = \xi'^i - \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau' \xi^i - \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau \xi'^i \underline{=} \xi'^i,$$

$$t' = \tau' - \varrho_0 \dot{\varrho}_0 \sum_{j=1}^3 \xi^j \xi'^j \underline{=} \tau'$$

und

$$x''^i = \xi''^i - 2 \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau' \xi'^i - \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau \xi''^i - \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \xi^i \tau'' \underline{=} \xi''^i - 2 \frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \tau' \xi'^i,$$

sowie

$$t'' = \tau'' - \varrho_0 \dot{\varrho}_0 \sum_{j=1}^3 (\xi'^j)^2 - \varrho_0 \dot{\varrho}_0 \sum_{j=1}^3 \xi^j \xi''^j \underline{=} \tau'' - \varrho_0 \dot{\varrho}_0 \sum_{j=1}^3 (\xi'^j)^2.$$

Setzen wir dies in (13) und (14) ein, so finden wir

$$\tau'' \underline{=} 0; \quad \xi''^i \underline{=} 0$$

und haben damit gezeigt, daß unser Koordinatensystem im Nullpunkt geodätisch ist.

Zur Berechnung des Riemannschen Krümmungstensors benötigen wir die in ξ^i und τ linearen Glieder der Dreiindizes-Symbole und gehen dazu wiederum von den Differentialgleichungen (13) und (14) aus. Sie lauten in den geodätischen Koordinaten, wenn wir nur die in ξ^i und τ linearen Glieder berücksichtigen und von

$$x''^i + 2 \left[\frac{\ddot{\varrho}_0}{\varrho_0} + \left(\frac{\ddot{\varrho}_0}{\varrho_0} - \left(\frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \right)^2 \right) \tau \right] x'^i t' + x^i \sum_{j=1}^3 (x'^j)^2 + \text{höhere Glieder} = 0,$$

$$\tau'' + [\varrho_0 \dot{\varrho}_0 + (\dot{\varrho}_0^2 + \varrho_0 \ddot{\varrho}_0) \tau] \sum_{j=1}^3 (x'^j)^2 + \text{höhere Glieder} = 0$$

ausgehen:

$$\xi''^i + 2 \left(\frac{\ddot{\varrho}_0}{\varrho_0} - 2 \left(\frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \right)^2 \right) \tau \xi'^i \tau' - 2 \left(\frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \right)^2 \xi^i \tau'^2 - 2 \dot{\varrho}_0 \xi'^i \sum_{j=1}^3 \xi^j \xi'^j$$

$$+ \xi^i \sum_{j=1}^3 (\xi'^j)^2 + \text{höhere Glieder} = 0,$$

$$\tau'' - 2 \dot{\varrho}_0^2 \tau' \sum_{j=1}^3 \xi^j \xi'^j + (\varrho_0 \ddot{\varrho}_0 - \dot{\varrho}_0^2) \tau \sum_{j=1}^3 (\xi'^j)^2 + \text{höhere Glieder} = 0.$$

Dann ist also mit $i, j, k = 1, 2, 3$ bis auf mindestens quadratische Glieder

$$\Gamma_{jk}^i = \xi^i \delta_{jk} - \dot{\varrho}_0^2 \delta_j^i \xi^k - \dot{\varrho}_0^2 \delta_k^i \xi^j + \dots,$$

$$\Gamma_{ik}^i = \delta_k^i \left(\frac{\ddot{\varrho}_0}{\varrho_0} - 2 \left(\frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \right)^2 \right) + \dots,$$

$$\Gamma_{ii}^i = -2 \left(\frac{\dot{\varrho}_0}{\varrho_0} \right)^2 \xi^i + \dots,$$

$$\Gamma_{ii}^i = -\dot{\varrho}_0^2 \xi^i + \dots,$$

$$\Gamma_{jk}^i = \delta_{jk} (\varrho_0 \ddot{\varrho}_0 - \dot{\varrho}_0^2) \tau + \dots$$

Es ist damit

$$R_{jk} \stackrel{\circ}{=} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial \xi^k} \Gamma_{ji}^i - \frac{\partial}{\partial \xi^i} \Gamma_{jk}^i \right) + \frac{\partial}{\partial \xi^k} \Gamma_{j4}^4 - \frac{\partial}{\partial \tau} \Gamma_{jk}^4$$

$$\stackrel{\circ}{=} -\delta_{jk} (2 + 2 \dot{\varrho}_0^2 + \varrho_0 \ddot{\varrho}_0),$$

$$R_{44} \stackrel{\circ}{=} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \Gamma_{4i}^i - \frac{\partial}{\partial \xi^i} \Gamma_{44}^i \right) \stackrel{\circ}{=} 3 \frac{\ddot{\varrho}_0}{\varrho_0}$$

und

$$R \stackrel{\circ}{=} -\frac{6}{\varrho_0^2} (1 + \dot{\varrho}_0^2 + \varrho_0 \ddot{\varrho}_0).$$

Nun ist

$$\frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} \stackrel{\circ}{=} \delta_k^i; \quad \frac{\partial \xi^i}{\partial t} \stackrel{\circ}{=} 0; \quad \frac{\partial \tau}{\partial t} \stackrel{\circ}{=} 1; \quad \frac{\partial \tau}{\partial x^i} \stackrel{\circ}{=} 0,$$

so daß die soeben berechneten Tensoren in den beiden benutzten Koordinatensystemen (x^1, x^2, x^3, t bzw. $\xi^1, \xi^2, \xi^3, \tau$) gleiche Werte im „Nullpunkt“ haben. Es ist damit unter Benutzung von (6), (7) im Koordinatensystem der x^1, x^2, x^3, t :

$$\left. \begin{aligned} R_{jk} - \frac{1}{2} g_{jk} R &= \frac{1}{\varrho^2} (1 + \dot{\varrho}^2 + 2 \ddot{\varrho} \varrho) g_{jk}, \\ R_{44} - \frac{1}{2} g_{44} R &= -\frac{3}{\varrho^2} (1 + \dot{\varrho}^2). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Auf Grund der erwähnten Homogenitätseigenschaften muß nun J nur von t abhängen. Die kovarianten Ableitungen sind dann:

$$J_{||k} \stackrel{\circ}{=} 0; \quad J_{||4} \stackrel{\circ}{=} \dot{J}; \quad J_{||k||j} \stackrel{\circ}{=} \dot{J} \frac{\partial^2 t}{\partial \xi^j \partial \xi^k} \stackrel{\circ}{=} -\varrho_0 \dot{\varrho}_0 \delta_{jk} \dot{J};$$

$$J_{||k||4} = J_{||4||k} \stackrel{\circ}{=} \dot{J} \frac{\partial^2 t}{\partial \tau \partial \xi^k} \stackrel{\circ}{=} 0; \quad J_{||k||4} \stackrel{\circ}{=} \ddot{J};$$

oder wieder ins Koordinatensystem der x^1, x^2, x^3, t übertragen:

$$\left. \begin{aligned} J_{||k} &= 0; \quad J_{||4} = \dot{J}; \quad J_{||k||j} = -\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \dot{J} g_{kj}; \quad J_{||k||4} = J_{||4||k} = 0; \\ J^{44}_{||4} &= -\ddot{J}; \quad \sum_{i=1}^4 J^{ii}_{||i} = -(\ddot{J} + 3 \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \dot{J}). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Auf der rechten Seite des Gleichungssystems (I) wird die Materie dargestellt durch den „Vierermaterietensor“⁽²⁾ \hat{S}_{ik} und die „Materieinvariante“⁽²⁾ b . In einer früheren Note⁵⁾ wurde gezeigt, daß man im Mittel $b = 0$ setzen kann, wenn man die Ruhemasse der die Materie zusammensetzenden Elementarteilchen als unabhängig von der Gravitationsinvarianten $K = \frac{1}{2} J$ (Lichtgeschwindigkeit $c = 1$ gesetzt) annimmt. In ²⁾ wurde weiterhin gezeigt, daß man dann für Materie ohne Druck im Mittel

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_{ik} &= 0 = \hat{S}_{i4} & (i, k = 1, 2, 3) \\ \hat{S}_{44} &= -\varrho^{-2} \gamma_0 & (\gamma_0 = \text{const}) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und

setzen muß, wobei dann die materielle Energiedichte

$$\varepsilon = J^{-2} \varrho^{-2} \gamma_0 \quad (18)$$

⁵⁾ G. Ludwig, Z. Naturforschung (im Erscheinen).

und die materielle Gesamtenergie des Kosmos

$$E = 2\pi^2 J^{-2} \gamma_0 \quad (19)$$

sind. Den Druck der Materie zu vernachlässigen, bedeutet die Annahme, daß die kinetische Energie der Materie klein ist gegenüber der Ruheenergie, was für die Materie des Weltalls bei den geringen beobachteten Sternengeschwindigkeiten der Fall ist. (Nur Geschwindigkeiten relativ zu dem expandierenden Weltall, d. h. relativ zu dem vorne eingeführten Koordinatensystem x^1, x^2, x^3 sind hierbei zu zählen, nicht etwa die Expansionsgeschwindigkeit selbst.) Die durch (17) bis (19) dargestellte Materie ist gleichmäßig im Raume verteilt.

Für einen späteren Zweck wollen wir aber zu den Formeln (17) bis (19), für den Druck $p = 0$ geltend, auch diejenigen angeben, falls der Druck der Materie den größtmöglichen Wert $p = \frac{1}{3}\varepsilon$ erreicht. Nach²⁾ ist dann zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} \text{und} \quad \dot{S}_{ik} &= -\frac{1}{3} \frac{\gamma_1}{\varrho^4} g_{ik} & (\gamma_1 = \text{const}), \\ \dot{S}_{44} &= -\frac{\gamma_1}{\varrho^4}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Energiedichte ist dann

$$\varepsilon = J^{-2} \varrho^{-4} \gamma_1 \quad (21)$$

und die Gesamtenergie

$$E = 2\pi^2 J^{-2} \varrho^{-1} \gamma_1. \quad (22)$$

Das Gleichungssystem (I) lautet mit (17) ($i, k = 1, 2, 3$):

$$\left. \begin{aligned} R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R + J^{-1} \left(J_{|i||k} - J^{lm}_{||m} g_{ik} \right) \\ - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} \left(J_{|i} J_{|k} - \frac{1}{2} J_{lm} J^{lm} g_{ik} \right) &= 0, \\ R_{44} - \frac{1}{2} g_{44} R + J^{-1} \left(J_{||4} - J^{lm}_{||m} g_{44} \right) \\ - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} \left(J_{||4} J_{||4} - \frac{1}{2} J_{lm} J^{lm} g_{44} \right) &= -\frac{1}{2} J^{-1} \varrho^{-3} \gamma_0, \\ R + 2 \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-1} J^{lm}_{||m} - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} J_{lm} J^{lm} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

Setzen wir hier die für R_{ik} , $J_{|i||k}$ usw. in (15) und (16) gefundenen Werte ein, so folgen mit

$$\varrho = \varrho_a t$$

die drei Gleichungen:

$$\frac{1}{\varrho^2} + \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 + \frac{\ddot{J}}{J} + 2 \frac{\dot{\varrho}}{2} \frac{\dot{J}}{J} - \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{2} \right) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 = 0;$$

$$-\frac{3}{\varrho^2} - 3 \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 - 3 \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{\dot{J}}{J} - \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{2} \right) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_0}{J \varrho^3};$$

$$-\frac{6}{\varrho^2} - 6 \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 - (1 + 2\lambda) \frac{\ddot{J}}{J} - 3(1 + 2\lambda) \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{\dot{J}}{J} + \frac{1}{2} (1 + 2\lambda) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 = 0.$$

Um diese Gleichungen zu lösen, machen wir den Ansatz

$$J = J_0 t^{-1}.$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varrho_a} + 1 - \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{2} \right) &= 0; \\ -\frac{3}{\varrho_a} - \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{2} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\gamma_0}{J_0 \varrho_a}; \\ -\frac{6}{\varrho_a} - 6 + 6 \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{2} \right) &= 0. \end{aligned}$$

Die erste und dritte Gleichung stimmen überein und legen den Wert von ϱ_a fest:

$$\varrho_a = \frac{2}{\sqrt{2\lambda - 3}}.$$

Aus der zweiten Gleichung ergibt sich dann:

$$\gamma_0 = 2 J_0 \varrho_a (4 + \varrho_a^2).$$

Unter Einführung einer neuen Konstanten α statt γ_0 wird hiermit:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= t \frac{2}{\sqrt{2\lambda - 3}}; & K &= \frac{1}{\varrho} \frac{8(\lambda - 1)}{2\lambda - 3} \frac{1}{\alpha}; \\ \varepsilon &= \frac{\alpha}{\varrho}; & E &= 2\pi^2 \varrho^3 \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Es ist zweckmäßig, alle Größen in „natürlichen Einheiten“ zu messen¹⁾. Wir denken diese Einheiten so gewählt, daß die Lichtgeschwindigkeit $c = 1$, die Plancksche Konstante $h = 1$ und die Elementarlänge $l = 1$ ($l \sim 10^{-12}$ cm) ist. Unser heutiges Weltalter t wäre in diesen Einheiten:

$$t \sim 10^{10}.$$

Die in die obigen Formeln eingehende Konstante λ kann nur durch die Erfahrung festgelegt werden, wobei wir aber, da λ dimensionslos ist, verlangen müssen, daß λ von der Größenordnung 1 ist. Andernfalls könnte man λ nicht als wirklich konstante Zahl ansehen.

Die Konstante α in (23) wird von der vorliegenden Theorie ganz offen gelassen, was man auch von einer klassischen, makroskopischen Theorie nicht anders erwarten kann. Denn eine Auszeichnung eines bestimmten Wertes von α wäre gleichbedeutend mit der Auszeichnung einer bestimmten Energiedichte. Eine klassische Theorie läßt aber alle Energiedichten als möglich zu. In der Erfahrung werden wir aber, gemessen in natürlichen Einheiten, einen Wert α der Größenordnung Eins zu erwarten haben. Dann aber sind die Gleichungen (23) in vollkommener Übereinstimmung mit den induktiv von P. Jordan abgeleiteten Größenordnungsbeziehungen zur Kosmologie¹⁾.

Für den anderen Extremfall eines mit Materie vom Druck $p = \frac{1}{3} \varepsilon$ angefüllten Kosmos lassen sich die Feldgleichungen ebenso wie oben lösen. Es sind für S_{ik}

und \hat{S}_{ik} die Werte (20) einzusetzen:

$$\left. \begin{aligned} R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R + J^{-1} (J_{|i||k} - J^{lm} g_{ik}) \\ - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} \left(J_{|i} J_{|k} - \frac{1}{2} J_{|m} J^{lm} g_{ik} \right) &= -\frac{1}{6} \frac{\gamma_1}{J \varrho^4} g_{ik}, \\ R_{44} - \frac{1}{2} g_{44} R + J^{-1} (J_{||4} - J^{lm} g_{44}) \\ - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} \left(J_{||4} - \frac{1}{2} J_{|m} J^{lm} g_{44} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{\gamma_1}{J \varrho^4}, \\ R + 2 \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-1} J^{lm} - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) J^{-2} J_{|m} J^{lm} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III})$$

Setzen wir die Werte (15) und (16) mit

$$\varrho = \varrho_b t$$

ein, so erhält man aus den obigen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varrho^2} + \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 + \frac{\ddot{J}}{J} + 2 \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{\dot{J}}{J} - \frac{1}{4} (1 + 2\lambda) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 &= -\frac{1}{6} \frac{\gamma_1}{J \varrho^4}, \\ -\frac{3}{\varrho^2} - 3 \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 - 3 \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{\dot{J}}{J} - \frac{1}{4} (1 + 2\lambda) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 &= -\frac{1}{2} \frac{\gamma_1}{J \varrho^4}, \\ -\frac{6}{\varrho^2} - 6 \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \right)^2 - (1 + 2\lambda) \frac{\ddot{J}}{J} - 3 (1 + 2\lambda) \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{\dot{J}}{J} + \frac{1}{2} (1 + 2\lambda) \left(\frac{\dot{J}}{J} \right)^2 &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Zur Lösung machen wir den weiteren Ansatz:

$$J = J_1 t^2$$

und finden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varrho_b^2} + 3 - (1 + 2\lambda) &= -\frac{1}{6} \frac{\gamma_1}{J_1 \varrho_b^4}, \\ -\frac{3}{\varrho_b^2} + 3 - (1 + 2\lambda) &= -\frac{1}{2} \frac{\gamma_1}{J_1 \varrho_b^4}, \\ -\frac{6}{\varrho_b^2} - 6 + 2(1 + 2\lambda) &= 0. \end{aligned}$$

Aus der dritten von diesen Gleichungen folgt:

$$1 + 2\lambda = 3 + \frac{3}{\varrho_b^2}.$$

Setzt man dies in die beiden anderen ein, so werden diese identisch und liefern die Beziehung:

$$\gamma_1 = 12 J_1 \varrho_b^2.$$

Mit den Werten (21) und (22) für die Energiedichte ε und Gesamtenergie E erhält man schließlich das Resultat, wenn man noch statt γ_1 die Konstante $\beta = J_1^{-2} \varrho_b^4 \gamma_1$ einführt:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= t \sqrt{\frac{3}{2} \frac{1}{\lambda - 1}}; & K &= \frac{1}{\varrho^2} \frac{6}{\beta}; \\ \varepsilon &= \beta; & E &= 2\pi^2 \varrho^3 \beta. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Wie vorher der Wert von α , so liegt hier der Wert von β nicht fest. In natürlichen Einheiten werden wir aber in der Erfahrung einen Wert β der Größenordnung 1 (d. h. $\varepsilon = \beta \sim \text{Atomkernsdichte}$) zu erwarten haben. Allerdings ist noch anzugeben, mit welcher Erfahrung wir dieses letzte Modell vergleichen könnten. Nach einer Idee von P. Jordan⁶⁾ scheint dieses Modell eine deduktive Begründung der von P. Jordan induktiv erschlossenen Beziehungen für Sternentstehung zu ermöglichen.

Die Sternentstehung hätte man sich danach folgendermaßen vorzustellen:

Ein kleiner Kosmos entsteht spontan mit Materie so hoher Temperatur, daß es berechtigt ist, $p = \frac{1}{3} \varepsilon$ zu setzen. In diesem kleinen Kosmos nimmt die Gravitationskonstante K umgekehrt proportional zum Quadrat des Alters dieses kleinen Sternkosmos ab, bis K im Stern den Wert von K im Gesamtkosmos erreicht hat. Dies ist nach (23) und (24) der Fall, wenn

$$\varrho_{\text{Stern}} = (\varrho_{\text{Weltall}})^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2\lambda - 3}{\lambda - 1}}$$

ist. Von diesem Moment (Sternalter in diesem Augenblick $\sim 10^{-20}$ Elementarzeiten $\sim 10^{-3}$ sec für einen heute entstehenden Stern) an verschmilzt der Sternkosmos mit dem Weltall. Hierbei wird sich vermutlich die Masse des Sternes E_{st} nicht mehr größenordnungsmäßig ändern, so daß also mit (24)

$$E_{\text{st}} \sim (\varrho_{\text{Stern}})^3 \sim (\varrho_{\text{Weltall}})^{3/2} \sim t^{1/2} \quad (25)$$

ist, wobei t das Alter der Welt zur Zeit der Entstehung des Sternes war. Dies ist aber genau die von P. Jordan erschlossene Beziehung¹⁾.

Wir danken besonders herzlich Herrn Professor Dr. P. Jordan für die Anregung und wertvolle Förderung dieser Untersuchungen.

⁶⁾ P. Jordan, Zur projektiven Relativitätstheorie (FIAT-Bericht), Physikal. Bl. 3, 97 (1947).

Göttingen, Institut für theoretische Physik der Universität;
Bonn, Mathematisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1947.)

Berichtigungen und Ergänzungen zu der Arbeit: Die frei schwingende Kolbenmembran¹⁾

Von A. Sommerfeld

Inhaltsübersicht

1. Verbesserung eines Rechenfehlers. 2. Lösung eines unendlichen Systems linearer Gleichungen in geschlossener Form. 3. Zur Behandlung der Kolbenmembran in elliptischen Koordinaten.

1. Verbesserung eines Rechenfehlers

Herr G. Herglotz hat die große Freundlichkeit gehabt, sich für die mathematische Seite dieser Arbeit zu interessieren. Auf Grund seiner Resultate wurde ein Rechenfehler in Gl. K (29c) festgestellt: das mittlere Glied rechts muß den Faktor 1/2 statt 3/2 haben. Der in Gl. K (40a) angegebene Wert von c_2 muß dann heißen

$$c_2 = \frac{16}{15} \alpha^2 c_0, \quad (1)$$

während die Werte von c_0 und c_1 davon unberührt bleiben. Der allgemeine Ausdruck von c_m in Gl. K (40c) ist dementsprechend abzuändern in

$$c_m = (-1)^m \frac{(4\alpha)^m c_0}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2m+1)}. \quad (2)$$

Das Folgende bleibt, da hier die expliziten Werte von $c_2, c_3 \dots$ nicht benutzt werden, davon unbeeinflusst. Auch in dem Schlußresultat von § 11 bleiben die Werte von φ_2 und φ_{11} , Gl. K (78) und K (80) erhalten²⁾. Nur der Wert Gl. K (81) von φ_0 ist abzuändern in

$$\begin{aligned} \varphi_0 = & \frac{2\pi}{3} a v \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} \left(1 + \frac{2}{3 \cdot 5} 4\alpha - \frac{2i}{3^2 \pi} (4\alpha)^{3/2} + \right. \\ & \left. + \frac{13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7} (4\alpha)^2 - \frac{38i}{3^2 \cdot 5^2 \pi} (4\alpha)^{5/2} + \dots \right) \left\{ \frac{1}{\sqrt{r}} H_{1/2}(kr) \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

2. Geschlossene Form der Lösung des unendlichen Systems linearer Gleichungen in § 7

Mit dem berichtigten Werte (2) von c_m lassen sich die S. 404 definierten Summen $d_0, d_1, d_2 \dots$ ausführen. Es war nach K (47)

$$d_0 = c_0 - \frac{1}{1!} \frac{c_1}{2} + \frac{1}{2!} \frac{c_2}{2^2} - \dots$$

¹⁾ Ann. Physik (5) 42, 389 (1943). Im Folgenden werden die Gleichungsnummern dieser früheren Arbeit von denen der jetzigen Note durch ein vorgesetztes K unterschieden.

²⁾ In Gl. K (80) ist aber das Vorzeichen umzukehren, wegen $P_2(0) = -1/2$, statt, wie dort versehentlich geschrieben $P_2(0) = +1/2$.

also wird nach Gl. (2)

$$d_0 = c_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{1!3} + \frac{(2\alpha)^2}{2!3 \cdot 5} + \frac{(2\alpha)^3}{3!3 \cdot 5 \cdot 7} + \dots \right). \quad (4)$$

Vergleicht man dies mit der Potenzentwicklung von

$$J_{1/2}(2i\sqrt{\alpha}) = \frac{(i\alpha)^{1/2}}{\Gamma(3/2)} \left(1 + \frac{2\alpha}{1!3} + \frac{(2\alpha)^2}{2!3 \cdot 5} + \dots \right),$$

so sieht man unmittelbar, daß

$$d_0 = c_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} J_{1/2}(\xi), \quad \xi = 2i\sqrt{\alpha} = ika. \quad (4a)$$

Ebenso erhält man allgemein mit Rücksicht auf Gl. (2)

$$d_n = c_n \Gamma\left(n + \frac{3}{2}\right) \left(\frac{2}{\xi}\right)^{n+1/2} J_{n+1/2}(\xi) = c_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} \xi^n J_{n+1/2}(\xi). \quad (5)$$

Die rechte Seite von Gl. (5) ist eine ganze Funktion von $\xi^2 = -(ka)^2$, also wie es sein muß reell; überdies ist sie elementar ausdrückbar durch $\sin \xi$, $\cos \xi$ (wegen der abbrechenden Entwicklung von $J_{n+1/2}(\xi)$ für große ξ). Dasselbe gilt nach K (56) auch von den A_n , also von der Lösung unseres unendlichen linearen Gleichungs-Systems in § 7.

3. Zur Behandlung der Kolbenmembran in elliptischen Koordinaten

Als ich in der früheren Arbeit den indirekten Weg über Zylinder-Koordinaten und Besselsche Funktionen einschlug, war mir klar, daß ein direkterer Weg über die (rotationssymmetrischen) elliptischen Koordinaten und Laméschen Wellenfunktionen führen müßte. Aber ich glaubte, daß dieser Weg zwar zur Aufstellung allgemeiner Formeln, aber nicht zur numerischen Berechnung tauglich wäre. Ich wußte damals nicht, daß Herr C. J. Bouwkamp bereits in seiner gehaltvollen Groninger Dissertation³⁾ die betr. Funktionen genauer untersucht und tabuliert hatte. Sein Problem war dabei die Beugung des Schalls an einer kreisförmigen Öffnung, welches, wie er zeigt, auch das Problem der Kolbenmembran als Spezialfall enthält. Herr J. Meixner, der seinerseits unabhängig die Theorie der Laméschen Wellenfunktionen weitergeführt hat, hat mich bei dem Vergleich meiner und der Bouwkampschens Resultate freundlichst unterstützt. Wir konnten gemeinsam feststellen, daß zwischen den beiderlei Endergebnissen nach Anbringung der besprochenen Korrekturen volle Übereinstimmung herrscht.

³⁾ Theoretische en numerieke Behandling van de Buiging door een ronde Opening. Proefschrift Groningen 1941.

München, Institut für theoretische Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. 1. 1945.)

Berechnung der Seitenversetzung des totalreflektierten Strahles

Von Kurt Artmann

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Zur Erklärung des Versuches von Goos und Hänchen¹⁾ werden die Beugungserscheinungen berechnet, die bei der Totalreflexion einer durch eine Blende begrenzten Lichtwelle am dünneren Medium eintreten. Bezeichnen λ_1 die Wellenlänge im dichteren Medium, ϑ_e den Einfallswinkel und $\varphi = \varphi(\vartheta_e)$ die bei der Totalreflexion auftretende Phasenverschiebung, so wird gezeigt, daß der totalreflektierte Strahl eine Versetzung

$$D = -\frac{\lambda_1}{2\pi} \cdot \frac{d\varphi}{d\vartheta_e}$$

senkrecht zur Strahlrichtung gegenüber einem Strahl erfahren muß, der statt dessen an einer Silberschicht reflektiert wird. Setzt man hierin für $d\varphi/d\vartheta_e$ die aus den Fresnelschen Formeln bekannten Werte ein, so ergibt sich für die Strahlversetzung

$$D_{\mathcal{E}} = \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \cdot \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}} \quad \text{bzw.} \quad D_{\mathcal{H}} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \cdot \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}}$$

(n_1 bzw. n_2 = Brechungsindex des dichteren bzw. des dünneren Mediums, ϑ_g = Grenzwinkel der Totalreflexion), je nachdem der Vektor \mathcal{E} der elektrischen oder der magnetischen Feldstärke \mathcal{H} der einfallenden Lichtwelle in der ebenen Trennfläche der beiden Medien liegt.

Teil I: Elementare Betrachtungen

§ 1. Experimentelle und theoretische Grundlagen

F. Goos und H. Hänchen¹⁾ haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit, von welcher der Verfasser in dankenswerter Weise vor der Veröffentlichung Kenntnis erhielt, die Versetzung D ausgemessen, die ein am dünneren Medium totalreflektierter Lichtstrahl (Abb. 1; ausgezogene Linie) senkrecht zur Strahlrichtung gegenüber dem Fall erfährt, daß die Reflexion an einer (vollkommen reflektierend gedachten) ebenen Silberschicht geschieht (Abb. 1; gestrichelte Linie). Es seien λ_1 und n_1 Wellenlänge und Brechungsindex im dichteren Medium (Glas) und λ_2 und n_2 die entsprechenden Größen im dünneren Medium (Luft);

¹⁾ F. Goos und H. Hänchen, Ann. Physik (6) 1, 333 (1947); im folgenden als G. und H. zitiert.

ferner sei ϑ_e der (gegen die Normale gemessene) Einfallswinkel²⁾. Dann erwies sich die Strahlversetzung nach G. und H. proportional der Eindringtiefe ins dünnere Medium, so daß

$$D = \kappa \cdot \frac{n_2 \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}} \quad (1, 1)$$

gesetzt werden konnte. Hierin bedeuten

$$\sin \vartheta_g = n_2 : n_1 \quad (1, 2)$$

den Sinus des Grenzwinkels der Totalreflexion und κ eine von G. und H. mit k bezeichnete dimensionslose Konstante, deren Wert experimentell zu

$$\kappa = 0,52 \quad (1, 3)$$

gefunden wurde.

Die Vorgänge, die bei der Totalreflexion einer seitlich begrenzten Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien auftreten, sind erstmalig von Picht³⁾ rechner-

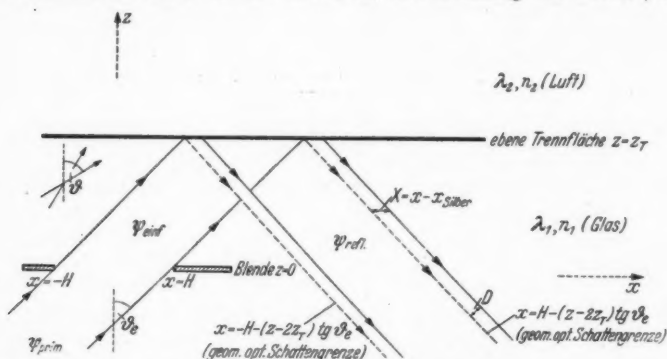


Abb. 1. Die Strahlversetzung D bei Totalreflexion am dünneren Medium. Die beiden an der Silberschicht reflektiert gedachten Strahlen (geometrisch optische Schattengrenzen) sind gestrichelt gezeichnet

risch behandelt und später von Noether⁴⁾ eingehender diskutiert worden. Da bei Picht und Noether jedoch nicht die Frage nach der Strahlversetzung angeschnitten wird, und außerdem ausschließlich die Wellenvorgänge in unmittelbarer Nähe der Trennfläche untersucht werden, so können diese Rechnungen nicht auf den Versuch von G. und H. angewendet werden, bei dem der totalreflektierte Strahl in großer Entfernung von der Trennfläche (~ 10 cm) beobachtet wurde.

Aus diesem Grunde soll diese Strahlversetzung D im Teil II dieser Arbeit wellenoptisch berechnet werden. Um auch dem mathematisch weniger geschulten

²⁾ Bei G. und H. wurde dieser Einfallswinkel nicht mit ϑ_e , sondern mit φ bezeichnet. Der Buchstabe φ wird hier in anderer Bedeutung, nämlich als Phasenverschiebung (vgl. § 2) verwendet.

³⁾ J. Picht, Ann. Physik (5) 3, 433 (1929).

⁴⁾ F. Noether, Ann. Physik (5) 11, 141 (1931).

Leser einen Einblick in die physikalischen Vorgänge bei der Strahlversetzung zu vermitteln, sollen die wesentlichen Gedankengänge und Ergebnisse dieser Rechnung schon im folgenden § 2 des Teiles I in elementarer Weise wiedergegeben werden.

§ 2. Allgemeine elementare Theorie der Versetzung des totalreflektierten Strahles

Auf die Blende falle eine ebene unendlich ausgedehnte Lichtwelle unter dem Winkel ϑ_e mit der Wellenlänge λ_1 und Intensität 1 auf (Abb. 1). Wir denken uns den Vektor der elektrischen bzw. magnetischen Feldstärke dieser Einfallswelle in eine Komponente senkrecht und eine Komponente in der Trennfläche der beiden Medien zerlegt, deren jede bekanntlich wie eine skalare Welle behandelt werden kann. Die Blendenöffnung $2H$, die als sehr groß gegen die Wellenlänge λ_1 vorausgesetzt werden soll, bewirkt Beugung am Rande der Welle, so daß diese nach Durchsetzen der Blende nicht mehr die Intensität 1 oder 0 besitzt, je nachdem man sich außerhalb oder innerhalb des in Abb. 1 gezeichneten geometrischen Schattens der Blende befindet.

Ohne auf die Beugungserscheinungen an der Schattengrenze im einzelnen einzugehen, was erst bei der rechnerischen Durchführung im Teil II geschehen soll, kann die durch die Blende durchgegangene Einfallswelle bekanntlich als Superposition unendlich vieler, unendlich ausgedehnter ebener Wellen gleicher Wellenlänge λ_1 , aber verschiedener Fortschrittingsrichtungen ϑ aufgefaßt werden. Diese (unendlich ausgedehnten) Wellen sollen Elementarwellen genannt werden. Wie diese Superposition der Elementarwellen im einzelnen geschehen soll, bedarf eines im Teil II noch zu erbringenden rechnerischen Nachweises [Formel (4, 5)]. Es soll hier nur vorweg bemerkt werden, daß die Fortschrittingsrichtungen ϑ dieser unendlich vielen Elementarwellen einem sehr engen in der Nähe der Stelle $\vartheta = \vartheta_e$ gelegenen Winkelbereich angehören, sofern, wie bei G. und H., die Blendenöffnung $2H \gg \lambda_1$ ist.

Jede dieser Elementarwellen wird nach dem Reflexionsgesetz der geometrischen Optik (Einfallswinkel = Reflexionswinkel) an der ebenen Trennfläche reflektiert. Hierbei möge die reflektierte Welle im allgemeinen eine vom Einfallswinkel ϑ abhängige Phasenverschiebung $\varphi(\vartheta)$ gegenüber der einfallenden Welle erfahren. Wie sogleich gezeigt werden soll, spielt diese Phasenverschiebung $\varphi(\vartheta)$ eine entscheidende Rolle in der Theorie der Strahlversetzung. Über das Verhalten der Welle im dünneren (zweiten) Medium brauchen bei allen Betrachtungen keinerlei Voraussetzungen gemacht zu werden. Wir betrachten nun den Schnitt der aus lauter Elementarwellen aufgebauten Einfalls- und Reflexionswelle mit der ebenen Trennfläche der beiden Medien. Der Schnitt einer einzelnen dieser Elementarwellen, deren Fortschrittingsrichtung den Winkel ϑ mit der Trennfläche bildet, ergibt ersichtlich eine (in x -Richtung fortschreitende) Welle der Wellenlänge $\lambda_1/\sin \vartheta$, d. h. der Wellenzahl

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_1} \cdot \sin \vartheta. \quad (2, 1)$$

Entsprechend den verschiedenen Fortschrittingsrichtungen ϑ der verschiedenen Elementarwellen kann der Schnitt sowohl der durch die Blende eingeeengten Einfallswelle als auch der Schnitt deren Reflexionswelle als Superposition ebener (in x -Richtung verlaufender) Wellen verschiedener Wellenlängen $\lambda_1/\sin \vartheta$ aufgefaßt werden.

Um das Wesen dieses Superpositionsvorganges auf möglichst einfache Weise verstehen zu können, greifen wir zunächst nur je zwei dieser Elementarwellen heraus. (Die Superposition unendlich vieler Elementarwellen wird qualitativ zum Schluß dieses Paragraphen und quantitativ im Teil II behandelt). Wir denken uns also der Einfachheit halber sowohl die Einfallswelle als auch die Reflexionswelle durch Superposition von nur je zwei Elementarwellen der Intensität 1 entstanden. Die erste dieser von der Trennfläche geschnittenen Elementar-Einfallswelle sei $e^{ik_x x}$. Da bei der Totalreflexion eine Phasenverschiebung φ auftritt, so ist ihre von der Trennfläche geschnittene Reflexionswelle

$$e^{i(k_x x + \varphi)} \quad (2, 2)$$

Die zweite dieser geschnittenen Einfallswellen, die einer benachbarten Fortschrittingsrichtung $\vartheta + \Delta\vartheta$ entspricht, also zufolge (2, 1) einer benachbarten Wellenzahl $k_x + \Delta k_x$ entspricht, ist $e^{i(k_x + \Delta k_x)x}$. Die Phasenverschiebung der zugehörigen (von der Trennfläche geschnittenen) Reflexions-Elementarwelle ist nicht mehr φ , sondern $\varphi + \Delta\varphi$, so daß die geschnittene Reflexions-Elementarwelle

$$e^{i[(k_x + \Delta k_x)x + \varphi + \Delta\varphi]} \quad (2, 3)$$

ist. Durch Superposition der beiden Wellen (2, 2) und (2, 3) entsteht die gesamte von der Trennfläche geschnittenen Reflexionswelle

$$\psi = e^{i(k_x x + \varphi)} + e^{i[(k_x + \Delta k_x)x + \varphi + \Delta\varphi]} = e^{i(k_x x + \varphi)} \cdot \{1 + e^{i(\Delta k_x x + \Delta\varphi)}\}, \quad (2, 4)$$

wenn wir der Einfachheit halber nur zwei Elementarwellen berücksichtigen. Die $\{ \}$ ist wegen der kleinen Differenz Δk_x eine in x langsam veränderliche Funktion. Durch Superposition der beiden geschnittenen Elementarwellen ist also nach (2, 4) auf der Trennfläche eine räumliche Schwebung entstanden, deren Maxima ersichtlich an den Stellen

$$\Delta k_x x + \Delta\varphi = 2\pi\nu \quad (\nu \text{ ganz})$$

liegen. Denkt man sich andererseits den soeben geschilderten Reflexionsvorgang an einem vollkommen reflektierenden Silberspiegel ablaufend, bei welchem die Phasenverschiebung φ unabhängig vom Einfallswinkel ϑ (d. h. unabhängig von k_x) ist⁶⁾, also $\Delta\varphi = 0$ ist, so ist die Lage x_{Silber} dieser Schwebungsmaxima auf dem Silberspiegel gegeben durch

$$\Delta k_x \cdot x_{\text{Silber}} = 2\pi\nu \quad (\nu \text{ ganz}).$$

Durch Subtraktion der letzten beiden Gleichungen folgt für die Verschiebung X der am dünneren Medium entstandenen geschnittenen Reflexionswelle gegenüber der am Silber entstandenen geschnittenen Reflexionswelle:

$$X = x - x_{\text{Silber}} = -\frac{\Delta\varphi}{\Delta k_x} \quad (2, 5)$$

Im Grenzfall, daß die Wellenzahlen k_x und Phasensprünge φ der beiden willkürlich herausgegriffenen Elementarwellen sich nur um unendlich kleine Beträge unterscheiden, hat man in (2, 5) die Differenzen Δk_x und $\Delta\varphi$ durch die Differentiale dk_x und $d\varphi$ zu ersetzen, so daß die Verschiebung in x -Richtung:

$$X = x - x_{\text{Silber}} = -\frac{d\varphi}{dk_x} \quad (2, 6)$$

⁶⁾ Nämlich $\varphi = 0$ oder π , je nachdem der Vektor der magnetischen oder der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle parallel zur Trennfläche schwingt.

wird. Da, wie gesagt, der Bereich der Einfallswinkel ϑ der Elementarwellen ein sehr enger in der Nähe von $\vartheta = \vartheta_e$ gelegener ist, so sind diese Differentiale dk_x, dq an der Stelle des Einfallswinkels $\vartheta = \vartheta_e$ der auf die Blende auffallenden Welle zu nehmen. Da die Größe der Verschiebung X nach (2, 6) von der Koordinate z der Schnittebene unabhängig ist, so tritt auf jeder hierzu parallelen Ebene, speziell der Plattenebene, die Verschiebung (2, 6) auf.

Durch Bildung des Quadrates des Absolutbetrages beider Seiten von (2, 4) erhielt man für die Intensität des Schnitts der Reflexionswelle als Funktion von x den Wert $4 \cdot \cos^2 \frac{\Delta k_x x + \Delta \varphi}{2}$, d. h. eine sich bis $x = \pm \infty$ erstreckende

periodische Intensitätsverteilung. Dagegen lehrt jedoch schon die Anschauung, daß die Intensität des Schnitts der Reflexionswelle außerhalb der geometrisch-optischen Schattengrenzen rasch auf Null abfällt.

Diese Diskrepanz rührt daher, daß in (2, 4) der Schnitt der Reflexionswelle der Einfachheit halber als Superposition von nur zwei Elementarwellen aufgebaut gedacht war, daß in Wahrheit aber unendlich viele Elementarwellen superponiert werden müssen. Wie im Teil II rechnerisch gezeigt werden wird, geschieht diese Superposition derart, daß sich diese unendlich vielen Elementarwellen außerhalb der geometrisch optischen Schattengrenzen durch Interferenz gegenseitig vernichten (wenn von einer kleinen Umgebung der beiden geometrisch-optischen Schattengrenzen abgesehen wird, wo Fresnelsche Beugungserscheinungen auftreten).

Da G. und H. die Strahlversetzung D nicht in x -Richtung, sondern senkrecht zur Strahlrichtung maßen, so ist ersichtlich $D = X \cdot \cos \vartheta_e$, so daß die Theorie nach (2, 6) für die Strahlversetzung

$$D = -\cos \vartheta_e \cdot \frac{dq}{dk_x} \quad (2, 7)$$

ergibt. Drückt man die Wellenzahl k_x mittels der Gleichung (2, 1) wiederum durch die Wellenlänge λ_1 im dichteren Medium und den Einfallswinkel ϑ_e aus, so geht (2, 7) über in

$$D = -\frac{\lambda_1}{2\pi} \frac{dq}{d\vartheta_e} \quad (2, 8)$$

Die vorangegangenen Überlegungen bleiben ersichtlich auch dann gültig, wenn die betrachteten Wellen keine Lichtwellen mehr sind, sondern Wellen beliebiger Art (z. B. Wasserwellen). Deshalb gilt die Formel (2, 8) für die Strahlversetzung auch für Wellen beliebiger Art. Im folgenden spezialisieren wir uns jedoch auf Lichtwellen.

Nach der Maxwellschen Theorie⁶⁾ beträgt die Phasenverschiebung $q_{\mathcal{E}}$ bei der Totalreflexion von Licht am dünneren Medium

$$q_{\mathcal{E}} = -2 \arctg \left[\frac{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - (n_2/n_1)^2}}{\cos \vartheta_e} \right], \quad (2, 9)$$

falls der Vektor \mathcal{E} der elektrischen Feldstärke in der Trennfläche liegt.

Im umgekehrten Polarisationsfall, daß der Vektor \mathcal{H} der magnetischen Feldstärke in der Trennfläche liegt, ist die Phasenverschiebung $q_{\mathcal{H}}$ hiervon verschieden

⁶⁾ Vgl. etwa G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. 5. Aufl. Leipzig 1943. S. 314, Formeln (73) und (70).

und gleich

$$\varphi_{\mathfrak{G}} = -2 \arctan \left[\frac{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - (n_2/n_1)^2}}{(n_2/n_1)^2 \cdot \cos \vartheta_e} \right]. \quad (2, 10)$$

Durch Einsetzen von (2, 9) in (2, 8) erhält man unter Beachtung von (1, 2) für die Strahlversetzung $D_{\mathfrak{G}}$, falls \mathfrak{E} in der Trennfläche liegt:

$$D_{\mathfrak{G}} = \frac{\lambda_1}{\pi} \cdot \frac{\sin \vartheta_e}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}}.$$

Da bei den Versuchen von G. und H. $\vartheta_e \sim \vartheta_g$ war, so darf man im Zähler $\sin \vartheta_e$ durch $\sin \vartheta_g = n_2/n_1$ ersetzen; und somit wird die theoretische Strahlversetzung, falls \mathfrak{E} in der Trennfläche liegt

$$D_{\mathfrak{G}} = \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}}. \quad (2, 11)$$

Im anderen Polarisationsfall, daß der Vektor der magnetischen Feldstärke \mathfrak{H} in der Trennfläche liegt, erhält man entsprechend durch Einsetzen von (2, 10) in (2, 8) für die Strahlversetzung $D_{\mathfrak{H}}$

$$D_{\mathfrak{H}} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\pi n_1} \cdot \frac{n_2 \cdot \lambda_1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_e - \sin^2 \vartheta_g}}. \quad (2, 12)$$

Aus (2, 11), (2, 12) folgt, daß im Grenzfalle $\vartheta_e = \vartheta_g$ sowohl $D_{\mathfrak{G}}$ als auch $D_{\mathfrak{H}}$ gegen unendlich gehen. In diesem Grenzfall sind unsere Formeln (2, 8), (2, 11), (2, 12) für die Strahlversetzung nicht mehr brauchbar. Denn bei der Herleitung der Formel (2, 8) wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß eine kleine Änderung der Größe k_x (d. h. eine kleine Änderung $\Delta \vartheta$ des Einfallswinkels ϑ) auch nur eine kleine Änderung $\Delta \varphi$ des Phasensprunges φ bewirkt. Da diese Voraussetzung im Grenzfalle $\vartheta_e = \vartheta_g$, in welchem nach (2, 9), (2, 10) die Ableitungen $\frac{d\varphi_{\mathfrak{G}}}{d\vartheta_e}$ bzw. $\frac{d\varphi_{\mathfrak{H}}}{d\vartheta_g}$ unendlich werden, nicht mehr erfüllt ist, so dürfen alle Formeln für die Strahlversetzung nicht mehr auf diesen Grenzfall $\vartheta_e = \vartheta_g$ und auf Einfallswinkel ϑ_e , die dem Grenzwinkel ϑ_g der Totalreflexion sehr benachbart sind, angewendet werden.

Wie eine im Teil II, § 6, zu erbringende Rechnung zeigen wird, muß, damit die vorangegangenen Betrachtungen bei den Versuchen von G. und H. ihre Gültigkeit behalten, der Einfallswinkel ϑ_e vom Grenzwinkel ϑ_g um einen Betrag $\vartheta_e - \vartheta_g > \sim 0,3^\circ$ verschieden sein. Mit Ausnahme des einen Versuches, bei welchem direkt auf den Grenzwinkel ϑ_g eingestellt wurde, war diese Bedingung bei den Versuchen von G. und H. stets erfüllt.

Ein Vergleich von (2, 11) mit (2, 12) lehrt, daß

$$D_{\mathfrak{H}} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot D_{\mathfrak{G}} > D_{\mathfrak{G}} \quad (2, 13)$$

ist, daß also die Größe der Strahlversetzung nach der soeben entwickelten Theorie polarisationsabhängig sein sollte.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung

Demgegenüber stellten G. und H. keinerlei Abhängigkeit der Strahlversetzung D von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes fest. Sieht man zunächst von dieser Diskrepanz ab, die sogleich eingehender diskutiert werden soll, so er-

geben die theoretischen Endformeln (2, 11), (2, 12) bis auf einen konstanten Faktor dasselbe Gesetz für die Strahlversetzung D wie das Experiment [vgl. (1, 1)], nämlich eine der Eindringtiefe proportionale Strahlversetzung.

Im Falle daß der Vektor \mathfrak{E} der elektrischen Feldstärke in der Trennfläche liegt, sollte nach (1, 1), (2, 11) die Goossche Konstante κ :

$$\kappa = \kappa_{\mathfrak{E}} = \frac{1}{\pi n_1} \quad (3, 1)$$

sein, während im anderen Polarisationsfalle nach (1, 1), (2, 12)

$$\kappa = \kappa_{\mathfrak{H}} = \frac{n_1}{\pi n_2^2} \quad (3, 2)$$

sein sollte.

Mit den numerischen Werten $n_1 = 1,52$ für Glas und $n_2 = 1$ für Luft ergäbe sich aus (3, 1) bzw. (3, 2) für die Goossche Konstante κ der theoretische numerische Wert:

$$\kappa_{\mathfrak{E}} = 0,21 \quad \text{bzw.} \quad \kappa_{\mathfrak{H}} = 0,48; \quad (3, 3)$$

d. h. κ sollte nach unserer Theorie abhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes sein, während sich bei G. und H. die Konstante $\kappa = 0,52$ [vgl. (1, 3)] als polarisationsunabhängig erwies.

Obwohl dem Verfasser eine restlose Aufklärung dieser Unstimmigkeit zwischen Experiment und Theorie nicht gelungen ist, soll diese Frage im folgenden kurz erörtert werden: Die nächstliegende Annahme, eine dünne Schicht eines 3. Mediums (z. B. Wasser), das sich auf der Trennfläche der beiden Medien (Luft-Glas) befunden hat, für diese Diskrepanz verantwortlich zu machen, trifft sicher nicht zu. Denn erstens ist der bei der Totalreflexion auftretende Phasensprung φ und somit nach (2, 8) die Strahlversetzung D auch beim Vorhandensein einer dünnen Oberflächenschicht polarisationsabhängig, wie die Theorie von Drude⁷⁾ lehrt. Zweitens haben bei den Versuchen von G. und H. aller Wahrscheinlichkeit nach auch keinerlei Oberflächenschichten vorgelegen. Denn eine nachträgliche Ausmessung der Phasendifferenz $\varphi_{\mathfrak{E}} - \varphi_{\mathfrak{H}}$ von elektrischer und magnetischer Feldstärke des reflektierten Strahles als Funktion des Einfallswinkels ϑ_0 mit Hilfe eines Babinet'schen Kompensators ergab völlige Übereinstimmung mit den Fresnelschen Formeln (2, 9), (2, 10), bei denen bekanntlich keinerlei Oberflächenschichten vorausgesetzt werden.

Der Verfasser vermutet, daß die unterschiedlichen Ergebnisse von Experiment und Theorie folgende Ursache haben:

In dieser Arbeit wird durchgehend die übliche Annahme der Kirchhoffschen Beugungstheorie gemacht, nämlich, daß die einfallende Welle die Blendenöffnung ungestört durchsetzt. Diese Kirchhoffsche Voraussetzung ist aber in der Praxis nicht in aller Strenge erfüllt. Denn die Strahlen, die in der Nähe des Randes durch die Blende hindurchtreten, werden von der Blende beeinflusst. Da die Strahlversetzung D beim Versuch von G. und H. durch Messung der Schattengrenze der Blende (nach Totalreflexion am dünneren Medium) bestimmt wurde, so wurde von G. und H. allein die Wirkung der Randstrahlen beobachtet. Da die Wirkung dieser Randstrahlen durch die Kirchhoffsche Annahme bei uns nur unvollkommen in Rechnung gestellt wird, so scheint dem Verfasser die nicht völlig zutreffende Kirchhoffsche Annahme

⁷⁾ Vgl. etwa W. König, Handbuch der Physik. XX. Bd., S. 224 (1928).

der Grund für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie zu sein. Erst wenn der Einfluß des Blendenrandes auf die Randstrahlen theoretisch vollständig in Rechnung gestellt ist, kann auch der Goossche Versuch theoretisch vollkommen behandelt werden. Da dies ein sehr verwickeltes mathematisches Problem ist, dessen Lösung dem Verfasser nicht gelungen ist, so müssen wir uns in dieser Arbeit mit der Kirchhoffschen Annahme begnügen.

Teil II: Rechnerische Durchführung

§ 4. Aufstellung der Grundformeln

Zur analytischen Begründung der elementaren Betrachtungen des Teiles I soll nunmehr die Versetzung D , die eine seitlich begrenzte Welle bei der Totalreflexion an der Grenze zweier Medien erfährt, wellenoptisch berechnet werden. Es seien $z = 0$ bzw. $z = z_T > 0$ die Blendenebene bzw. Trennfläche der beiden Medien. Die Ränder der Blende sollen an den Stellen $x = \pm H$ liegen (Abb. 1). Ferner sei $\lambda_1 = 2\pi/k$ die Wellenlänge im 1. Medium. Wählt man als Einfallsebene der unendlich ausgedehnten, auf die Blende auffallenden Primärwelle die (x, z) -Ebene, und bezeichne ϑ_e den Winkel, den die Fortschreitungsrichtung dieser Welle mit der Normalen auf der Trennfläche einschließt, so ist die Amplitude der Primärwelle

$$\psi_{\text{prim}} = e^{i(k_x^{(e)} x + k_z^{(e)} z)}, \quad (z < 0); \quad (4, 1)$$

wobei

$$k_x^{(e)} = k \cdot \sin \vartheta_e; \quad k_z^{(e)} = k \cdot \cos \vartheta_e; \quad k_x^{(e)2} + k_z^{(e)2} = k^2; \quad (k_z^{(e)}, k_x^{(e)} > 0). \quad (4, 2)$$

Da die Blende in y -Richtung unendlich ausgedehnt vorausgesetzt wird, so sind alle durch die Primärwelle und die Blende hervorgerufenen Wellenvorgänge von y unabhängig. Bezeichnet daher $A(k_x)$ eine beliebige Funktion der Variablen k_x , so kann die Amplitude ψ der Einfallswelle hinter der Blende im 1. Medium dargestellt werden durch das Integral

$$\psi_{\text{eint}} = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k_x) \cdot e^{i(k_x x \pm \sqrt{k^2 - k_x^2} z)} dk_x; \quad z > 0; \quad (4, 3)$$

d. h. durch Superposition unendlich vieler unendlich ausgedehnter ebener Wellen (= Elementarwellen) der gleichen Wellenlänge $\lambda_1 = 2\pi/k$, aber aller möglicher Fortschreitungsrichtungen, wie im § 2 bereits benutzt wurde. Die Fortschreitungsrichtung einer einzelnen dieser Elementarwellen bildet einen Winkel ϑ mit der z -Achse, der sich entsprechend (4, 2) ergibt aus

$$k_x = k \cdot \sin \vartheta, \quad k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2} = k \cdot \cos \vartheta. \quad (4, 4)$$

Wir behalten im folgenden in (4, 3) nur das positive Zeichen vor der Wurzel bei. Das bedeutet, daß (4, 3) die einfallende Welle darstellt, die sich hinter der Blende ausbreitet, falls sich das erste (dichtere) Medium bis $z = \infty$ erstrecken würde, d. h. falls keine Trennfläche gegen das zweite Medium vorhanden wäre.

Zur Berechnung der Funktion $A(k_x)$, welche die Verteilung der verschiedenen Elementar-Einfallswellen auf die verschiedenen Fortschreitungsrichtungen angibt, machen wir die sogleich noch näher zu diskutierende Annahme, daß die Amplitude (4, 3) der einfallenden Welle in der Blendenebene ($z = 0$) identisch gleich Null für $|x| > H$ (d. h. auf dem Blendenschirm) sein soll, während die Amplitude (4, 3) in

der Blendenebene ($z = 0$) für $|x| < H$ (d. h. in der Blendenöffnung) identisch mit der ungestörten einfallenden Primärwelle (4, 1) sein soll. Aus dieser Forderung berechnet sich die Funktion $A(k_x)$ in bekannter Weise mittels des Fourierschen Integraltheorems zu:

$$A(k_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-H}^{+H} e^{i(k_x^{(e)} - k_x)\alpha} d\alpha = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sin(k_x - k_x^{(e)})H}{k_x - k_x^{(e)}}. \quad (4, 5)$$

Die bei der Herleitung von (4, 5) benutzte Annahme, daß die Primärwelle in der Blendenöffnung völlig ungestört ist, trifft zwar in Wahrheit nur in sehr guter Näherung zu und ist, wie im § 3 gezeigt wurde, in der Nähe des Blendenrandes nicht mehr erfüllt. Trotzdem nehmen wir im folgenden mit Kirchhoff an, daß die einfallende Welle ungestört durch die Blende hindurchgeht, weil wir sonst das Beugungsproblem mit mathematisch einfachen Mitteln nicht bewältigen könnten (vgl. den letzten Absatz des § 3).

Da die Blendenbreite $2 \cdot H$ groß gegen die Wellenlänge λ_1 vorausgesetzt wird, d. h. $k_x \cdot H \gg 1$ sein soll, so ist $A(k_x)$ eine Funktion, die nur verschieden von Null für $k_x \sim k_x^{(e)}$ ist, d. h. nach (4, 2), (4, 4) für Fortschreitungsrichtungen ϑ , die der Fortschreitungsrichtung ϑ_e der Primärwelle (4, 1) eng benachbart sind, wie bereits im Teil I benutzt wurde. Für die folgende Rechnung empfiehlt es sich, in (4, 5) die Integration über $d\alpha$ nicht explizit auszuführen, sondern das Integral unverändert stehen zu lassen.

Führt man an Stelle von k_x mittels

$$\gamma = k_x - k_x^{(e)} \quad (4, 6)$$

eine neue Größe γ ein, so geht (4, 5) über in

$$A(k_x) = B(\gamma) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-H}^{+H} e^{-i\gamma\alpha} d\alpha. \quad (4, 7)$$

Setzt man diesen Wert in (4, 3) ein und drückt außerdem in (4, 3) die Integrationsvariable k_x mittels (4, 6) durch γ aus, so geht (4, 3) unter der Beachtung der 2. Gleichung (4, 4) über in

$$\Psi_{\text{einf}} = \frac{1}{2\pi} e^{i(k_x^{(e)} x + k_z^{(e)} z)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-H}^{+H} e^{i[\gamma(x-\alpha) + (\sqrt{k_s^{(e)2} - 2k_x^{(e)}\gamma - \gamma^2 - k_z^{(e)2}})z]} d\alpha d\gamma; \quad z > 0. \quad (4, 8)$$

(4, 8) stellt die Einfallswelle hinter der Blende als Superposition von unendlich vielen Elementarwellen dar. Jedem Werte γ entspricht nach (4, 6), (4, 4) die Fortschreitungsrichtung ϑ einer Elementarwelle. Bei den elementaren Betrachtungen des Teiles I wurden nur zwei dieser (unendlich vielen) Elementarwellen herausgegriffen, d. h. die Integration über $d\gamma$ durch die Summation über zwei Glieder ersetzt.

Nun war das (erste, dichtere) Medium hinter der Blende beim Versuch von G. und H. nicht unendlich ausgedehnt, sondern wurde durch die ebene Trennfläche $z = \text{const}$ gegen das dünnere (zweite) Medium begrenzt (Abb. 1). Jede der in (4, 3) bzw. (4, 8) auftretenden Elementarwellen wird deshalb nach dem Reflexionsgesetz der geometrischen Optik an der ebenen Trennfläche reflektiert (Einfallswinkel = Reflexionswinkel, vgl. § 2). Es bezeichne $|R(\gamma)|^2$ den Absolut-

betrag der reflektierten Intensität einer einzelnen Elementarwelle der Intensität 1 und $\varphi(\gamma)$ die bei dieser Reflexion auftretende Phasenverschiebung zwischen einfallender und reflektierter Elementarwelle. $|R(\gamma)|^2$ und $\varphi(\gamma)$ hängen von γ , d. h. nach (4, 4), (4, 6) vom Winkel θ der Fortschreitungsrichtung der einfallenden Elementarwelle ab.

Aus jeder der im Integranden von (4, 8) stehenden Elementar-Einfallswellen geht die zugehörige Elementar-Reflexionswelle dann rechnerisch durch Multiplikation mit der komplexen Zahl

$$R(\gamma) = |R(\gamma)| \cdot e^{i \left[\varphi(\gamma) + 2 \sqrt{k_z^{(e)^2 - 2k_z^{(e)} \gamma - \gamma^2} z_T} \right]} \quad (4, 9)$$

und durch Umkehrung des Vorzeichens der Wurzel hervor. (Einfallswinkel = Reflexionswinkel: Erhaltung der x -Komponente, Umkehr der z -Komponente des

Wellenvektors). Der Faktor $e^{2i \sqrt{k_z^{(e)^2 - 2k_z^{(e)} \gamma - \gamma^2} z_T}}$ ist die Phasenverschiebung längs des Weges $2z_T$, d. h. längs des Hin- und Herwegs zwischen Blendenebene $z = 0$ und der ebenen Trennfläche $z = z_T$. Im hier allein interessierenden Bereich der Totalreflexion ($\theta > \theta_g$) ist $|R(\gamma)| = 1$, so daß hier die Formel (4, 9) übergeht in

$$R(\gamma) = e^{i \left[\varphi(\gamma) + 2 \sqrt{k_z^{(e)^2 - 2k_z^{(e)} \gamma - \gamma^2} z_T} \right]} \quad (4, 10)$$

Daher lautet die Reflexionswelle

$$\psi_{\text{refl}} = \frac{1}{2\pi} \cdot e^{i(k_z^{(e)} x - k_z^{(e)} z)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-H}^{+H} e^{i \left[\gamma(x-\alpha) + \sqrt{k_z^{(e)^2 - 2k_z^{(e)} \gamma - \gamma^2} (2z_T - z) + k_z^{(e)} z + \varphi(\gamma) \right]} d\alpha \cdot d\gamma \quad (4, 11)$$

Läßt man die durch die Blende eintretende Welle nicht nur einmal an der Trennfläche der beiden Medien reflektieren, sondern, wie es bei G. und H. der Fall war, N mal ($N = 66$ bzw. 133), so erhält man ersichtlich für die Amplitude der so entstandenen Reflexionswelle einen Ausdruck, der aus (4, 11) dadurch hervorgeht, daß $\varphi(\gamma)$ durch $N \cdot \varphi(\gamma)$ ersetzt wird. Führt man daher die Abkürzung

$$U = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-H}^{+H} e^{i \left[\gamma(x-\alpha) + \sqrt{k_z^{(e)^2 - 2k_z^{(e)} \gamma - \gamma^2} (2z_T - z) + k_z^{(e)} z + N \cdot \varphi(\gamma) \right]} d\alpha \cdot d\gamma \quad (4, 12)$$

ein, so geht (4, 8) über in

$$\psi_{\text{refl}} = U \cdot e^{i(k_z^{(e)} x - k_z^{(e)} z)} \quad (4, 13)$$

Hierin stellt $e^{i(k_z^{(e)} x - k_z^{(e)} z)}$ die ungestörte Primärwelle (4, 1) nach Reflexion an der Blendenebene ($k_z^{(e)}$ durch $-k_z^{(e)}$ ersetzt) dar. Der in (4, 12) angegebene Faktor U ist die Amplitude der Reflexionswelle als Funktion von x und z , die im folgenden Paragraphen berechnet werden soll. In (4, 12) bedeutet $2z_T - z$ den Weg, den das Licht beim Reflexionsvorgang in z -Richtung von der Blende bis zur Aufnahmeplatte durchlaufen hatte.

§ 5. Explizite Berechnung der Intensitätsverteilung $|U|^2$ der Reflexionswelle mittels der Paß-Methode

Zur Auswertung von (4, 12) führt man die Abkürzung

$$E(\gamma, \alpha) = \gamma(x - \alpha) + \sqrt{k_z^{(e)s} - 2k_x^{(e)}\gamma - \gamma^2(2z_T - z) + k_z^{(e)}z + N \cdot \varphi(\gamma)} \quad (5, 1)$$

ein. Dann kann (4, 12) in der Form geschrieben werden

$$U = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-H}^{+H} e^{iE(\gamma, \alpha)} d\alpha d\gamma. \quad (5, 2)$$

Da die Integrationsveränderliche α in (5, 1) nur in dem Gliede $\gamma \cdot \alpha$ vorkommt, so kann (5, 1) nach Einführung der nur von γ abhängigen Funktion $F(\gamma)$:

$$F(\gamma) = \gamma x + \sqrt{k_z^{(e)s} - 2k_x^{(e)}\gamma - \gamma^2(2z_T - z) + k_z^{(e)}z + N \cdot \varphi(\gamma)} \quad (5, 3)$$

in der Form geschrieben werden

$$E(\gamma, \alpha) = -\gamma \cdot \alpha + F(\gamma). \quad (5, 4)$$

Bei der Auswertung des Integrales (5, 2) ist zu beachten, daß der Weg $2z_T - z$, den das Licht beim Reflexionsvorgang in z -Richtung von der Blende bis zur Aufnahmeplatte durchläuft, beim Goosschen Versuch ~ 10 cm betrug. Da ferner die Wurzel in (5, 1) bzw. (5, 3) die Größenordnung $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ besitzt,

so ist der Term $\sqrt{k_z^{(e)s} - 2k_x^{(e)}\gamma - \gamma^2(2z_T - z) + k_z^{(e)}z + N \cdot \varphi(\gamma)} \sim 10^8$. Aus diesem Grunde ist die in (5, 2) auftretende Exponentialfunktion eine sehr rasch oszillierende Funktion der beiden Variablen γ und α mit Ausnahme der Stelle (γ_m, α_m) , an welcher die Funktion $E(\gamma, \alpha)$ ein Extremum besitzt. Aus (5, 3), (5, 4) erhält man durch Nullsetzen der partiellen Ableitungen E_γ und E_α für die Koordinaten γ_m, α_m dieses Extremums:

$$\gamma_m = 0, \quad \alpha_m = F'(0). \quad (5, 5)$$

Hierbei und im folgenden bedeuten Striche die Ableitungen von F nach γ . Entwickelt man den Exponenten $E(\gamma, \alpha)$ am Extremum, so erhält man für die mit der 3. Potenz abgebrochene Taylor-Entwicklung von $E(\gamma, \alpha)$:

$$E(\gamma, \alpha) = F(0) + \frac{1}{2}\gamma^2 F''(0) - \gamma(\alpha - F'(0)) + \frac{1}{6}\gamma^3 F'''(0). \quad (5, 6)$$

Die Auswertung des Integrales (5, 2) geschieht nun mittels der Paß-Methode: Wegen der raschen Oszillationen der Exponentialfunktion $E(\gamma, \alpha)$ ergibt die Integration in (5, 2) überall praktisch Null mit Ausnahme der Umgebung des Extremums (5, 5) von $E(\gamma, \alpha)$. Setzt man deshalb für $E(\gamma, \alpha)$ in der Nähe des Extremums (5, 5) die Taylor-Entwicklung (5, 6) in (5, 2) ein, die wir uns aber jetzt schon mit dem quadratischen Glied abgebrochen denken:

$$U = \frac{e^{iF(0)}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-H}^{+H} e^{i\left[\frac{1}{2}\gamma^2 F''(0) - \gamma(\alpha - F'(0))\right]} d\alpha d\gamma, \quad (5, 7)$$

so läßt sich die Integration über $d\gamma$ sofort ausführen und ergibt

$$U = \sqrt{\frac{i}{2\pi F''(0)}} \cdot e^{iF(0)} \int_{-H}^{+H} e^{-i\frac{[\alpha - F'(0)]^2}{2F''(0)}} d\alpha. \quad (5, 8)$$

Die Integration über $d\gamma$ in (5, 7) wäre eigentlich nur in der Nähe der Stelle $\gamma = 0$ auszuführen, weil nur dort die Taylor-Entwicklung (5, 6) Gültigkeit besitzt. Da der Integrand von (5, 7) aber für $\frac{1}{2}\gamma^2 |F''(0)| > \sim \pi$ rasch oszilliert und dort praktisch keinen Beitrag mehr zum Integral (8, 8) liefert, so darf man in (5, 7) als Integrationsgrenzen $\pm \infty$ nehmen. Das ist allerdings nur dann statthaft, falls das in (5, 7) fortgelassene Glied dritter Ordnung $\frac{1}{6}\gamma^3 F'''(0)$ [vgl. (5, 7)] innerhalb

des kleinen γ -Intervalles $|\gamma| < \sim \sqrt{\frac{2\pi}{|F''(0)|}}$, in welchem die Funktion $e^{i\frac{1}{2}\gamma^2 F''(0)}$ nicht rasch oszilliert, gegen das davorstehende Glied zweiter Ordnung $\frac{1}{2}\gamma^2 F''(0)$, d. h. gegen $\sim \pi$ gestrichen werden darf. Dies ergibt als Bedingung für den Gültigkeitsbereich unseres Integrationsverfahrens (Paß-Methode), daß das Verhältnis

$$\nu = \frac{|F'''(0)|}{|F''(0)|^3} \ll 1 \quad (5, 9)$$

sein muß. Diese Bedingung war, wie die Diskussion im § 6 zeigen wird, bei den Versuchen von G. und H. mit einer einzigen Ausnahme erfüllt.

Wir setzen nunmehr die Berechnung des Ausdruckes (5, 8) fort, indem wir mittels

$$\eta = \frac{\alpha - F'(0)}{\sqrt{-\pi F''(0)}}$$

an Stelle von α eine neue Integrationsvariable η einführen und somit schließlich für U den folgenden Ausdruck erhalten:

$$U = \frac{[H - F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}}{-[H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta. \quad (5, 10)$$

Spaltet man die rechte Seite von (5, 10) in die Differenz zweier Integrale auf, von denen das eine von $-\infty$ bis $[H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}$ und das zweite von $-\infty$ bis $[-H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}$ erstreckt wird, so läßt sich U als die Differenz zweier Fresnelscher Integrale $V - W$ darstellen:

$$U = V - W; \quad (5, 11)$$

mit

$$V = \frac{[H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}}{-\infty} \int_{-\infty}^{\frac{[H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}}{e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta} \quad (5, 12)$$

$$W = \frac{[-H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}}{-\infty} \int_{-\infty}^{\frac{[-H + F'(0)]/\sqrt{-\pi F''(0)}}{e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta. \quad (5, 13)$$

Die Fresnelschen Integrale lassen sich nicht durch elementare Funktionen ausdrücken, sondern müssen bekanntlich mit Hilfe der Cornuschen Spirale graphisch ausgewertet werden.

Mittels (5, 3), (4, 2) lassen sich die in (5, 12), (5, 13) auftretenden Ausdrücke $F(0)$, $F'(0)$, $F''(0)$ folgendermaßen explizit ausdrücken:

$$\begin{aligned} F(0) &= 2kz_T \cos \theta_e + N\varphi(0), \\ F'(0) &= x + (z - 2z_T) \cdot \operatorname{tg} \theta_e + N\varphi'(0), \\ F''(0) &= (z - 2z_T) k^{-1} \cos^{-3} \theta_e + N\varphi''(0), \end{aligned}$$

so daß die Formeln (5, 12), (5, 13) nach Einführung der Abkürzungen

$$\eta_e = \frac{x + H + (z - 2z_T) \operatorname{tg} \theta_e + N\varphi'(0)}{\sqrt{\pi [(2z_T - z) k^{-1} \cos^{-3} \theta_e - N\varphi''(0)]}}, \quad (5, 14)$$

$$\eta_r = \frac{x - H + (z - 2z_T) \operatorname{tg} \theta_e + N\varphi'(0)}{\sqrt{\pi [(2z_T - z) k^{-1} \cos^{-3} \theta_e - N\varphi''(0)]}}, \quad (5, 15)$$

die Gestalt annehmen:

$$V = \frac{e^{i[2kz_T \cos \theta_e + N\varphi(0)]}}{\sqrt{2i}} \int_{-\infty}^{\eta_e} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta, \quad (5, 16)$$

$$W = \frac{e^{i[2kz_T \cos \theta_e + N\varphi(0)]}}{\sqrt{2i}} \int_{-\infty}^{\eta_r} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta. \quad (5, 17)$$

Die Endformel für die Intensität der totalreflektierten Welle erhält man nach allem Vorangegangenen dadurch, daß man die Werte V , W (5, 16), (5, 17) mit den in (5, 14), (5, 15), angegebenen oberen Integrationsgrenzen η_e , η_r in (5, 11) einsetzt und diesen Wert wiederum in (4, 13) substituiert.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse

Denkt man sich den Reflexionsvorgang an Stelle an der ebenen Trennfläche der beiden Medien an einer vollkommen reflektierenden Silberschicht abspielen, an welcher die Phasenverschiebung φ von γ unabhängig ist, d. h. $\frac{d\varphi}{d\gamma} = \frac{d^2\varphi}{d\gamma^2} = 0$ ist, so erhält man für die Amplitude $U_s = V_s = W_s$ der zugehörigen Reflexionswelle zwei Ausdrücke V_s , W_s , die aus (5, 16), (5, 17) unter Beachtung von (5, 14), (5, 15) dadurch hervorgehen, daß $\varphi'(0)$ und $\varphi''(0)$ durch Null und $\varphi(0)$ durch $\varphi_{\text{Silber}}^{(0)}$ ersetzt wird:

$$V_s = \frac{e^{i[2kz_T \cos \theta_e + N\varphi_{\text{Silber}}^{(0)}]}}{\sqrt{2i}} \cdot \int_{-\infty}^{\eta_e^{(s)}} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta, \quad (6, 1)$$

wobei

$$\eta_e^{(s)} = \frac{x + H + (z - 2z_T) \operatorname{tg} \theta_e}{\sqrt{\pi (2z_T - z) k^{-1} \cos^{-3} \theta_e}} \quad (6, 1')$$

$$W_s = \frac{e^{i[2kz_T \cos \theta_e + N\varphi_{\text{Silber}}^{(0)}]}}{\sqrt{2i}} \cdot \int_{-\infty}^{\eta_r^{(s)}} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^2} d\eta, \quad (6, 2)$$

^{s)} $\varphi_{\text{Silber}}^{(0)}$ ist 0 oder π , je nachdem der Vektor der magnetischen oder der elektrischen Feldstärke in der Trennfläche schwingt.

wobei

$$\eta_r^{(s)} = \frac{x - H + (z - 2z_T) \operatorname{tg} \vartheta_e}{\sqrt{\pi(2z_T - z)k^{-1} \cos^{-3} \vartheta_e}}. \quad (6, 2')$$

Die in (6, 1'), (6, 2') auftretenden beiden oberen Integrationsgrenzen $\eta_e^{(s)}$ bzw. $\eta_r^{(s)}$ besitzen eine Nullstelle für

$$x = -H - (z - 2z_T) \operatorname{tg} \vartheta_e \quad \text{bzw.} \quad x = H - (z - 2z_T) \operatorname{tg} \vartheta_e,$$

d. h. an den beiden geometrisch optischen Schattengrenzen (Abb. 1; gestrichelt). Die Formeln (6, 1), (6, 1') bzw. (6, 2), (6, 2') sind, wie es sein muß, identisch mit den wohlbekannten Formeln bei der Beugung am Spalt,

wenn von dem unwesentlichen Phasenfaktor $e^{i[2kz_T \cos \vartheta_e + N\varphi_{\text{suber}}^{(0)}]}$ abgesehen wird.

Das Quadrat des Absolutbetrages der Größe $\frac{1}{\sqrt{2}i} \int_{-\infty}^{\eta_r} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^3} d\eta$ als Funktion

der oberen Integrationsgrenze η_r ist in Abb. 2 aufgetragen und ergibt den bekannten Intensitätsverlauf bei der Beugung am Spalt, der vom Werte 0 weit links

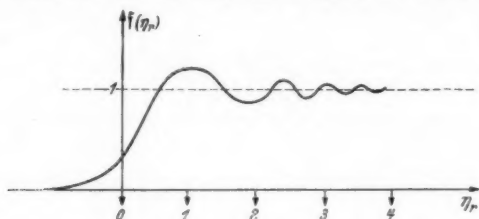


Abb. 2. Die Funktion $f(\eta) = \frac{1}{2} \cdot \left| \int_{-\infty}^{\eta_r} e^{i\frac{\pi}{2}\eta^3} d\eta \right|^2$ als Funktion der oberen Integrationsgrenze η_r

von der geometrisch optischen Schattengrenze $\eta_r = 0$ in Gestalt von immer flacher werdenden Beugungsmaxima und Minima asymptotisch sich dem Werte 1 weit rechts von der geometrisch optischen Schattengrenze nähert.

Die Formeln (5, 16), (5, 17) für die Intensität bei der Totalreflexion an der Trennfläche der beiden Medien unterscheiden sich wegen der Bedeutung (5, 14), (5, 15) bzw. (6, 1'), (6, 2') für die oberen Integrationsgrenzen η_e, η_r bzw. $\eta_e^{(s)}, \eta_r^{(s)}$ von den Formeln (6, 1), (6, 2) (Beugung am Spalt) allein durch den Wert der oberen Integrationsgrenzen.

Um die Formeln (6, 1), (6, 2) bzw. (6, 1'), (6, 2') für die Beugung am Spalt mit den entsprechenden Formeln (5, 17), (5, 18) bzw. (5, 14), (5, 15) für die Totalreflexion an der ebenen Trennfläche zu vergleichen, beschränken wir uns zunächst auf den Fall, daß $\vartheta_e - \vartheta_g \sim 0,5^\circ$ ist, d. h. auf den Fall, daß man nicht ganz an den Grenzwinkel der Totalreflexion herangeht. Dann darf, wie sogleich gezeigt werden soll, bei den Goossens Versuchen im Nenner von (5, 14), (5, 15) die Größe $Nq''(0)$ gegen $(2z_T - z)k^{-1} \cos^{-3} \vartheta_e$ gestrichen werden, so daß dann die Nenner von (5, 14), (5, 15) mit den Nennern von (6, 1'), (6, 2') übereinstimmen.

Dann gehen die Integrationsgrenzen (5, 14), (5, 15) bei der Totalreflexion aus den entsprechenden Integrationsgrenzen (6, 1'), (6, 2') bei der Beugung am Spalt dadurch hervor, daß x durch $x + N\varphi'(0)$ ersetzt wird. D. h. es tritt bei der Totalreflexion am dünneren Medium eine Strahlversetzung in x -Richtung um einen Betrag $-N \cdot \varphi'(0)$ gegenüber der Reflexion am Silberspiegel ein. Da nach (6, 9) $d\gamma = dk_x$ ist, so ist diese Strahlversetzung mit dem bereits in (2, 6) angegebenen Werte $-\frac{d\varphi}{dk_x}$ identisch, wenn in (5, 14), (5, 15) die Anzahl der Reflexionen $N = 1$ gesetzt wird. Der Faktor N vor dem Term $\varphi'(0)$ in (5, 14), (5, 15) sagt dann aus, daß N -fache Reflexion eine N -fache Strahlversetzung bedingt. Auf diese Weise sind die elementaren Betrachtungen des § 2 durch Rechnungen gestützt worden.

Nunmehr diskutieren wir den soeben ausgeschlossenen Winkelbereich $0 < \vartheta_e - \vartheta_g < \sim 0,5^\circ$, also den Bereich, der unmittelbar an den Grenzwinkel der Totalreflexion anschließt. Hier darf nach den sogleich durchzuführenden Rechnungen bei den Goosschen Versuchen das im Nenner von (5, 14), (5, 15) auftretende Glied $N\varphi''(0)$ nicht mehr gegen $(2z_T - z)k^{-1}\cos^{-3}\vartheta_e$ gestrichen werden. Dann bedeutet die Verschiedenheit der Nenner $\sqrt{\pi [2z_T - z)k^{-1}\cos^{-3}\vartheta_e - N\varphi''(0)]}$ bzw. $\sqrt{\pi (2z_T - z)k^{-1}\cos^{-3}\vartheta_e}$ in (5, 14) bzw. (6, 1'), daß außer der soeben geschilderten Parallelverschiebung in x -Richtung der Intensitätsverlauf (5, 16), (5, 17) (Totalreflexion an dünneren Medium) aus dem Intensitätsverlauf (6, 1), (6, 1') (Reflexion am Silberspiegel) durch eine Ähnlichkeitstransformation um den Faktor

$$\mu = \sqrt{1 - N\varphi''(0) \cdot k \cdot \cos^3 \vartheta_e / (2z_T - z)} \quad (6, 3)$$

von der versetzten geometrisch optischen Schattengrenze aus gerechnet in x -Richtung hervorgeht. Da der Faktor μ nach der sogleich folgenden Formel (6, 7) kleiner als 1 ist und mit kleiner werdender Winkeldifferenz fällt, so rücken die einzelnen Beugungsmaxima mit kleiner werdender Winkeldifferenz $\vartheta_e - \vartheta_g$, also bei Annäherung an den Grenzwinkel der Totalreflexion, immer mehr zusammen.

Es verbleiben uns nun noch zwei Aufgaben: Erstens muß der Gültigkeitsbereich unseres Näherungsverfahrens (Paß-Methode) beim Goosschen Versuch angegeben werden; d. h. es muß das in (5, 9) definierte Verhältnis ν , das ja über die Gültigkeit unseres Näherungsverfahrens entscheidet, als Funktion des Einfallswinkels ϑ_e berechnet werden. Und zweitens muß das in (6, 3) definierte Verkleinerungsverhältnis μ als Funktion von ϑ_e berechnet werden. Wir beschränken uns hierbei auf den Fall, daß der magnetische Vektor in der Trennfläche liegt ($\varphi \equiv \varphi_\delta$). (Der andere Polarisationsfall erledigt sich ganz entsprechend.) Ferner spezialisieren wir uns auf den bei Goos vorliegenden Fall, daß die Winkel ϑ bzw. ϑ_e der Elementarwellen nahe beim Grenzwinkel der Totalreflexion ϑ_g liegen, setzen also $|\vartheta - \vartheta_g|$ bzw. $|\vartheta_e - \vartheta_g|$ als klein gegen 1 voraus. Ferner setzen wir $n_2 = 1$. Setzt man dann den Fresnelschen Wert (2, 10) für die Phasenverschiebung $\varphi \equiv \varphi_\delta$ in (5, 3) ein, so erhält man für die Größe (5, 9) nach elementaren Zwischenrechnungen:

$$\nu = \frac{|F'''(0)|}{\sqrt{F''(0)^3}} \quad (6, 4)$$

$$= \frac{1}{k^{1/2}(2z_T - z)^{1/2}} \cdot \frac{3}{n^{1/2}(n^2 - 1)^{1/2}} \cdot \frac{1 + \frac{1}{4}\sqrt{2}Nn_1(n_1^2 - 1)^{1/2} \cdot k^{-1}(2z_T - z)^{-1}(\vartheta_e - \vartheta_g)^{-1/2}}{1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}Nn_1(n_1^2 - 1)^{1/2} \cdot k^{-1}(2z_T - z)^{-1}(\vartheta_e - \vartheta_g)^{-1/2}}$$

Und für das Verkleinerungsverhältnis μ ergibt sich durch Einsetzen von (2, 10) in (6, 3):

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{1}{2} \sqrt{2N} n_1 (n_1^2 - 1)^{1/4} \cdot k^{-1} (2z_T - z)^{-1} (\vartheta_e - \vartheta_g)^{-3/2}}. \quad (6, 5)$$

Die in (6, 4) bzw. (6, 5) auftretenden Größen $(\vartheta_e - \vartheta_g)^{-3/2}$ und $(\vartheta_e - \vartheta_g)^{-5/2}$ fallen nur für $\vartheta_e > \vartheta_g$, d. h. im Gebiete der Totalreflexion reell aus. Aber dieser Fall lag ja gerade bei den Goosschen Versuchen vor. Mit den Goosschen numerischen Werten $2z_T - z = 10$ cm, $k = 2\pi/\lambda = 10^5$ cm⁻¹; $n_1 = 1,52$ gehen (6, 4) und (6, 5) über in

$$\nu = 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1 + 4,3 \cdot 10^{-5} (\vartheta_e - \vartheta_g)^{-3/2}}{|1 - 7,6 \cdot 10^{-5} (\vartheta_e - \vartheta_g)^{-5/2}|^{3/2}} \quad (6, 6)$$

$$\mu = \sqrt{1 - 7,6 \cdot 10^{-5} (\vartheta_e - \vartheta_g)^{-5/2}}. \quad (6, 7)$$

Da die Größe ν nach (6, 6) nur im Winkelbereich $\vartheta_e - \vartheta_g > \sim 0,3^\circ$ klein gegen 1 ist, so besitzt die von uns benutzte Paß-Methode zur Auswertung des Integrals (5, 2) nur in diesem Winkelbereich Gültigkeit, wie im § 2 bereits bemerkt war. Abgesehen von dem einen Versuch, bei dem direkt auf den Grenzwinkel der Totalreflexion eingestellt war, lag dieser Fall bei den Goosschen Versuchen stets vor. — Da ferner nach (6, 7) der Verkleinerungsfaktor μ der Ähnlichkeitstransformation [vgl. (6, 3)] im Winkelbereich $\vartheta_e - \vartheta_g > \sim 0,5^\circ$ nur unwesentlich von 1 abweicht, so darf das Zusammenrücken der Beugungsmaxima um den Faktor μ , von dem auf S. 101 die Rede war, im Winkelbereich $\vartheta_e - \vartheta_g > 0,5^\circ$ praktisch vernachlässigt werden. Erst wenn die Winkeldifferenz $\vartheta_e - \vartheta_g$ kleiner als $\sim 0,5^\circ$ wird, fällt μ wesentlich kleiner als 1 aus. Daher tritt auch erst im Winkelbereich $\vartheta_e - \vartheta_g < \sim 0,5^\circ$ ein merkliches Zusammenrücken der Beugungsmaxima ein. Aber dann kommt man wegen $\nu \neq \ll 1$ [vgl. (6, 6)] sehr bald aus dem Gültigkeitsbereich unseres Näherungsverfahrens heraus. Daher ist im Gültigkeitsbereich unseres Näherungsverfahrens [$\nu \ll 1$, vgl. (5, 9)] das Verkleinerungsverhältnis μ praktisch stets gleich 1, so daß also hier ein Zusammenrücken der Beugungsmaxima praktisch nicht stattfindet.

Herrn Professor W. Lenz sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für eine Reihe wertvoller Ratschläge.

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. 7. 1944.)

Die Entartung des Elektronengases durch Paarerzeugung

Von H. Koppe

(Mit 2 Abbildungen)

Inhaltsübersicht

Es wird der Einfluß der Entstehung von Elektron-Positron-Paaren auf die Zustandsgleichung des Elektronengases untersucht und Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen in leicht zugänglichen Grenzfällen abgeleitet.

1. Einleitung

Durch die aus der Diracschen Theorie folgende Möglichkeit der Erzeugung von Elektron-Positron-Paaren müssen bei hohen Temperaturen Abweichungen von der normalen Fermi-Dirac-Statistik mit konstanter Teilchenzahl auftreten, die kurz als „Paar-Entartung“ bezeichnet werden mögen. Die formale Berechnung zu dieser Benennung ergibt sich aus einer doppelten Analogie zur gewöhnlichen (Tiefemperatur-)Entartung: In beiden Fällen handelt es sich um eine durch die Statistik bedingte Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases, und beide Male werden im Grenzfall die Zustandsgrößen Funktionen nur einer Variablen.

Das Problem ist bereits von Fowler¹⁾ kurz allgemein behandelt worden. Das Interesse, welches diese Fragestellung neuerdings wieder gewonnen hat²⁾, scheint eine eingehendere Diskussion zu rechtfertigen, die hier gegeben wird.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß sich die Paarentartung erst bei Temperaturen bemerkbar macht, die gleich $mc^2/k = 5,95 \cdot 10^9 \text{ }^\circ\text{K}$ oder größer sind. Anwendungen könnten sich also höchstens auf dem Gebiet der Astrophysik ergeben. Auf derartige Möglichkeiten ist schon von Chandrasekhar und Rosenfeld³⁾ hingewiesen worden.

2. Fermi-Dirac-Statistik mit Paarentartung

Wir gehen nun zur Ableitung der statistischen Grundgleichungen über. Die Anzahl der Elektronen im i -ten Quantenzustand sei a_i , die der Positronen a'_i . Die Gesamtzahl der Elektronen bzw. Positronen ist dann $N_e = \sum a_i$ bzw. $N_p = \sum a'_i$. Die Differenz $N_e - N_p = N_0$ muß wegen der Ladungserhaltung konstant sein, und zwar gleich der Anzahl der bei tiefer Temperatur vorhandenen Elektronen. Das liefert die erste Bedingungsgleichung:

$$\sum a_i - \sum a'_i = N_0, \quad (1)$$

¹⁾ Fowler, Statistical Mechanics, 2. Aufl., Cambridge 1936, S. 653.

²⁾ Heitler, Proc. Cambridge philos. Soc. **31**, 243 (1935); F. Hund, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**, 189 (1936); F. Houtermans und H. Jensen, Z. Naturforsch. **2a**, 146 (1947); G. Wataghin, Physic. Rev. **66**, 149 (1944).

³⁾ B. Chandrasekhar und Rosenfeld, Nature (London) **135**, 999 (1935).

wobei wegen des Pauli-Verbotes gilt

$$a_i = 0, 1; \quad a'_i = 0, 1. \quad (2)$$

Dazu tritt als Energiebedingung

$$\sum a_i (m c^2 + \varepsilon_i) + \sum a'_i (m c^2 + \varepsilon'_i) = E. \quad (3)$$

Dabei ist, wie das im folgenden immer geschieht, ε derjenige Teil der Energie, der nach Abtrennung der Ruheenergie verbleibt, also für geringe Geschwindigkeiten in die nichtrelativistische kinetische Energie übergeht.

Um die Mittelwerte für die Besetzungszahlen zu erhalten, bestimmen wir zunächst die Anzahl C der Zustände des Gesamtsystems, die mit den Bedingungen (1) bis (3) verträglich sind. Man überzeugt sich leicht, daß C der Koeffizient von $x^E y^N$ in der Funktion

$$G(x, y) = \prod_i (1 + y x^{m c^2 + \varepsilon_i}) \prod_i (1 + y^{-1} x^{m c^2 + \varepsilon'_i}) \quad (4)$$

ist. Die Anzahl $C \bar{a}_k$ der Zustände, bei denen a_k gerade den Wert 1 hat, ist gleich der Anzahl der Lösungen eines Gleichungssystems, welches aus (1) bis (3) hervorgeht, wenn man N_0 und E bzw. durch $N_0 - 1$ und $E - m c^2 - \varepsilon_k$ ersetzt, und den k -ten Zustand wegläßt. Demnach ist $C \bar{a}_k$ gleich dem Koeffizienten von $y^{N_0-1} x^{E-m c^2-\varepsilon_k}$ in der Entwicklung von

$$\prod_{i \neq k} (1 + y x^{m c^2 + \varepsilon_i}) \prod_i (1 + y^{-1} x^{m c^2 + \varepsilon'_i})$$

oder auch gleich dem Koeffizienten von $x^E y^{N_0}$ in

$$\frac{y x^{m c^2 + \varepsilon_k}}{1 + y x^{m c^2 + \varepsilon_k}} G(x, y). \quad (5)$$

Daraus erhält man nach dem bekannten Fowlerschen Verfahren

$$a_k = \frac{1}{\eta^{-1} e^{\frac{m c^2 + \varepsilon_k}{k T}} + 1}. \quad (6)$$

und entsprechend

$$a'_k = \frac{1}{\eta e^{\frac{m c^2 + \varepsilon'_k}{k T}} + 1}. \quad (6')$$

Dabei ist η aus der Bedingung

$$N_0 = \sum a_k - \sum a'_k = \sum \frac{1}{\eta^{-1} e^{\frac{m c^2 + \varepsilon_k}{k T}} + 1} - \sum \frac{1}{\eta e^{\frac{m c^2 + \varepsilon'_k}{k T}} + 1} \quad (7)$$

zu bestimmen. Die freie Energie, aus der man alle anderen thermodynamischen Funktionen berechnen kann, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} F &= -k T \ln \eta^{-N_0} G \left(e^{-\frac{1}{k T}}, \eta \right) \\ &= N_0 k T \ln \eta - k T \sum_i \ln \left(1 + \eta e^{-\frac{m c^2 + \varepsilon_i}{k T}} \right) - k T \sum_i \ln \left(1 + \eta^{-1} e^{-\frac{m c^2 + \varepsilon'_i}{k T}} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Wenn man die Summen durch Integrale ersetzt, so kann man unter Einführung der beiden Funktionen

$$\varphi(T, z) = z \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + z} \quad (9)$$

$$\psi(T, z) = kT \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \ln \left(1 + z e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) d\varepsilon = z \int_0^{\infty} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + z} \quad (10)$$

auch schreiben

$$N_0 = \varphi \left(T, \eta e^{-\frac{mc^2}{kT}} \right) - \varphi \left(T, \eta^{-1} e^{-\frac{mc^2}{kT}} \right) \quad (7')$$

$$F = N_0 kT \ln \eta - \psi \left(T, \eta e^{-\frac{mc^2}{kT}} \right) - \psi \left(T, \eta^{-1} e^{-\frac{mc^2}{kT}} \right). \quad (8')$$

Dabei ist $g(\varepsilon)$ die Anzahl der Eigenwerte im Intervall $d\varepsilon$, und ⁴⁾

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} (\varepsilon^2 + 2\varepsilon mc^2)^{3/2}. \quad (11)$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich bereits einiges über das Verhalten des entarteten Gases ablesen. Zu diesem Zweck vergleichen wir mit der „normalen“ F.-D.-Statistik. Man erkennt an den angeschriebenen Beziehungen sofort, daß sie fast die gleiche Gestalt haben wie bei der F.-D.-Statistik, nur daß jetzt noch überall ein Zusatzglied auftritt, welches von den Positronen herührt, und welches sich von dem entsprechenden Ausdruck für die Elektronen dadurch unterscheidet, daß η^{-1} an der Stelle von η steht. Betrachten wir zunächst die Bestimmungsgleichung für N_0 selbst. Der Verlauf von $\varphi(T, \eta)$ für festes T als Funktion von η ist (qualitativ) in Abb. 1 wiedergegeben (gestrichelte Kurve). Die Gleichung $N_0 = \varphi(\eta)$ ist andererseits in der F.-D.-Statistik die Bestimmungsgleichung für η . Man sieht, daß η mit sinkendem N_0 monoton von ∞ auf 0 fällt. Anders wird das, wenn man η nach (7') bestimmt. Die entsprechende Funktion $\varphi(\eta) - \varphi(\eta^{-1})$ ist in

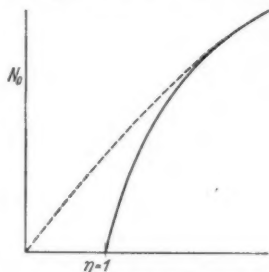


Abb. 1. N_0 als Funktion von η
 ----- ohne Paarerzeugung
 ————— mit Paarerzeugung

Abb. 1 ausgezogen eingezeichnet. Sie muß, wie man leicht erkennt, bereits für $\eta = 1$ gleich Null werden. Unter Berücksichtigung der Paarbildung kann also η nicht unter 1 sinken. Andererseits erkennt man sofort, daß sich der Wert von η um so mehr dem entsprechenden bei der „normalen“ F.-D.-Statistik nähert, je größer η selbst ist. Da außerdem, wie man aus (8') sofort entnimmt, die thermodynamischen Funktionen für wachsendes η sich immer weniger von denen der F.-D.-Statistik ohne Paarbildung unterscheiden, so erkennt man, daß $\eta \sim 1$ das Kennzeichen für die Hyperentartung ist. Der Wert $\eta = 1$, der der vollständigen Hyperentartung entspricht, wird für $T \rightarrow \infty$ erreicht. Man kann ihn aber auch unabhängig von T erhalten, wenn man $N_0 = 0$ setzt. Das ist nun hier nicht, wie

⁴⁾ Vgl. z. B. P. Jordan, Statistische Mechanik, Braunschweig 1933, S. 20.

bei der F.-D.-Statistik, einfach eine Umschreibung für den Begriff „Vakuum“, sondern bedeutet, daß immer gleich viel Elektronen wie Positronen vorhanden sind. Als ganzes ist das betrachtete Gebilde demnach neutral, weshalb im folgenden dafür der Ausdruck „Neutralgas“ gebraucht wird. Bei sinkender Temperatur werden sich allerdings die Bestandteile dieses Neutralgases in zunehmendem Maße gegenseitig durch Zerstrahlung vernichten, so daß schließlich nichts davon übrig bleibt. Die Thermodynamik des Neutralgases stellt also im Grunde genommen genau so eine Eigenschaft des „hoch erhitzten leeren Raumes“ dar, wie die Wärmestrahlung, mit der sie übrigens bei höheren Temperaturen immer weiter in ihren Eigenschaften übereinstimmt.

Die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des Elektronengases im Paar-Entartungsgebiet setzt die Kenntnis der Integrale (9) und (10) voraus. Schwierigkeiten macht dabei vor allem die Gestalt von $g(\varepsilon)$, da man ihre relativistische Form nach (11) benutzen muß. Wir wollen uns daher im folgenden mit der Betrachtung zweier einfacher Grenzfälle begnügen, und zwar einmal sehr hohe Temperaturen, bei denen hauptsächlich die Eigenwerte eine Rolle spielen, für die $\varepsilon > 2mc^2$ ist. Man kann dann $G(\varepsilon)$ in eine Potenzreihe entwickeln

$$G(\varepsilon) \sim \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \left\{ \varepsilon^3 + 3m^2 c^2 \varepsilon^2 + \frac{3}{2} m^4 c^4 \varepsilon \dots \right\} \quad (12)$$

$$g(\varepsilon) \approx \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \left\{ \varepsilon^2 + 2m^2 c^2 \varepsilon + \dots \right\}. \quad (12')$$

Umgekehrt spielt bei tieferen Temperaturen hauptsächlich der Abschnitt G eine Rolle, für den $\varepsilon < 2mc^2$ ist. Hier bekommt man durch Reihenentwicklung

$$G(\varepsilon) \approx \frac{(2m)^{3/2} V}{3\pi^2 \hbar^3} \left\{ \varepsilon^{3/2} + \frac{3}{4} \frac{1}{m^2 c^2} \varepsilon^{5/2} + \dots \right\} \quad (13)$$

$$g(\varepsilon) \approx \frac{(2m)^{3/2} V}{2\pi^2 \hbar^3} \left\{ \varepsilon^{1/2} + \frac{5}{4} \frac{1}{m^2 c^2} \varepsilon^{3/2} + \dots \right\}. \quad (13')$$

In beiden Fällen handelt es sich um den Anfang von Reihenentwicklungen, die nur für $\varepsilon > 2mc^2$ bzw. $\varepsilon < 2mc^2$ konvergieren, also nie im ganzen Integrationsgebiet. Man erhält deshalb auch nur asymptotische Entwicklungen und ist außerdem gezwungen, die Entwicklungen bei den angegebenen Gliedern abzubrechen, damit der Verlauf der dargestellten Funktion wenigstens auch bei $\varepsilon \rightarrow 0$ noch qualitativ richtig dargestellt wird.

3. Das Neutralgas

Wir betrachten zunächst das Verhalten bei hohen Temperaturen. Zu diesem Zweck brauchen wir die entsprechenden Werte von $\psi(T, z)$. Nach (10) und (12) ist

$$\psi(T, z) = \frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \cdot z \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 + 3m^2 c^2 \varepsilon^2 + \frac{3}{2} m^4 c^4 \varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + z} d\varepsilon$$

Führen wir hier $x = \varepsilon/kT$ als Integrationsvariable ein, setzen gleichzeitig $\tau = mc^2/kT$ und verwenden die im Anhang behandelte Funktion

$$\zeta_s(x) = \frac{x}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{t^{s-1}}{e^t + x} dt,$$

so ist

$$\psi(T, z) = \frac{k^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^4 \left[6 \zeta_4(z) + 6 \tau \zeta_3(z) + \frac{3}{2} \tau^2 \zeta_2(z) \right]. \quad (14)$$

Beim Neutralgas ist nun, wie oben bemerkt, $\eta = 1$ und dementsprechend $z = e^{-\tau}$. Hierin kann τ als klein betrachtet werden. Da dann $z \sim 1$ ist, können wir die ζ_n nach Formel (5) des Anhangs auswerten. Ordnet man alles nach Potenzen von τ und bricht mit den Gliedern zweiten Grades ab, so kommt

$$\psi(T, e^{-\tau}) = \frac{7 \pi^2 k^4}{360 c^3 \hbar^3} V T^4 \left(1 - \frac{15}{7 \pi^2} \tau^2\right).$$

Nun ist nach (8') wegen $\eta = 1$

$$F = -2 \psi(T, e^{-\tau}) = \frac{7 \pi^2 k^4}{180 c^3 \hbar^3} V T^4 \left(1 - \frac{15}{7 \pi^2} \tau^2\right).$$

Führen wir jetzt die Konstante

$$\sigma' = \frac{7 \pi^2 k^4}{60 c^3 \hbar^3} = 4,41 \cdot 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3}$$

ein, so bekommen wir für die thermodynamischen Funktionen die folgende Tabelle:

$$p = -\frac{F'}{V} = \frac{1}{3} \sigma' T^4 \left(1 - \frac{15}{7 \pi^2} \tau^2\right). \quad (15)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{3} \sigma' T^3 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{15}{7 \pi^2} \tau^2\right). \quad (16)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{F}{V} - T \frac{S}{V} = \sigma' T^4 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{15}{7 \pi^2} \tau^2\right). \quad (17)$$

Wenn T so groß ist, daß man τ^2 vernachlässigen kann, dann werden diese Ausdrücke fast mit den entsprechenden für die Wärmestrahlung identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, daß σ' um den Faktor $2 \cdot \frac{7}{8}$ größer ist, als die entsprechende Konstante bei der Hohlraumstrahlung. Das ist leicht zu verstehen. Wir hatten vorausgesetzt, daß die mittlere Energie groß gegenüber der Ruheenergie ist. Erst das Korrekturglied mit τ^2 berücksichtigt, daß diese von 0 verschieden ist. Wenn wir von diesem Glied absehen, dann gelten diese Gleichungen auch für Teilchen, die genau wie die Lichtquanten die Ruhemasse Null besitzen. Der Faktor 2 rührt davon her, daß hier die Teilchen immer paarweise auftreten, während in dem Faktor $7/8$ der Unterschied zwischen F.-D.- und Bose-Einstein-Statistik steckt⁵⁾.

Bei tiefen Temperaturen (das ist übrigens sehr relativ gemeint, für normale Begriffe sind diese auch noch extrem hoch) haben wir wieder von (10) auszugehen, aber an Stelle von (12) jetzt (13) zu benutzen. Damit kommt:

$$\begin{aligned} \psi(T, z) &= \frac{(2m)^{3/2} V}{3 \pi^2 \hbar^3} z \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} + \frac{3}{4} \frac{1}{m c^2} \varepsilon^{5/2}}{e^{\varepsilon/kT} + z} d\varepsilon \\ &= \frac{(2m)^{3/2} k^{5/2}}{3 \pi^2 \hbar^3} V T^{5/2} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta_{5/2}(z) + \frac{3}{4} \tau^{-1} \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) \zeta_{7/2}(z) \right]. \end{aligned}$$

Für F gilt wieder

$$F = -2 \psi(T, e^{-\tau}).$$

⁵⁾ Schon diese Überlegung zeigt, daß die Angabe von Fowler (vgl. Anm. 1), daß der Druck des Neutralgases bei sehr hohen Temperaturen nur der 10^{-4} -te Teil des Strahlungsdruckes ist, falsch sein muß. Man bestätigt auch leicht, daß sie auf einem Rechenfehler in den Zahlenrechnungen beruht.

Da jetzt τ groß, $e^{-\tau}$ also ziemlich klein ist, können wir gemäß Gleichung (1) des Anhangs setzen $\zeta_s(e^{-\tau}) \sim e^{-\tau}$

$$F = -\frac{1}{2} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \frac{m^{3/2} k^{1/2}}{\hbar^3} T^{3/2} V \left(1 + \frac{15}{8} \tau^{-1} \right) e^{-\tau}. \quad (18)$$

Man kann das etwas anders so schreiben:

$$p = -\frac{F}{V} = \frac{1}{3} \sigma' T^4 \cdot \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \frac{90}{7 \pi^2} \tau^{3/2} \left(1 + \frac{15}{8} \tau^{-1} \right) e^{-\tau}. \quad (18')$$

Allgemein ist also der Verlauf des Druckes bzw. der freien Energie gegeben durch

$$p = -\frac{F}{V} = \frac{1}{3} \sigma' T^4 f(\tau), \quad (19)$$

wobei nach (17) bzw. (18') gilt:

$$f(\tau) \rightarrow \left(1 - \frac{15}{21 \pi^2} \tau^2 \right) \quad \text{für } \tau \rightarrow 0$$

$$\rightarrow \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \frac{90}{7 \pi^2} \tau^{3/2} \left(1 + \frac{15}{8} \tau^{-1} \right) e^{-\tau} \quad \text{für } \tau \rightarrow \infty$$

$f(\tau)$ hat eine einfache Bedeutung: $7/4 \cdot f(\tau)$ ist das Verhältnis des Druckes des Neutralgases zum Strahlungsdruck bei derselben Temperatur. Es ist als Funktion

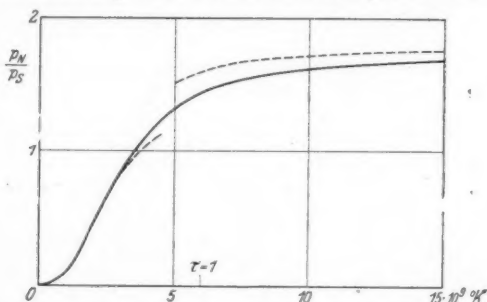


Abb. 2. Verhältnis des Druckes des Neutralgases zum Strahlungsdruck. (Die Kurve ist unter Benützung von durch numerische Integration ermittelter Werte für höhere Temperaturen gezeichnet). --- Näherungen nach Gl. (19)

von T in Abb. 2 dargestellt, die gleichzeitig ein Bild vom Einsetzen der Hyperentartung gibt, und zeigt, daß sich diese erst oberhalb von 10^9 ° K bemerkbar macht.

4. Das Elektronengas mit starker Paarentartung

Das im vorhergehenden Abschnitt behandelte Neutralgas zeichnet sich dadurch aus, daß man seine Eigenschaften verhältnismäßig leicht übersehen kann. Es dürfte wohl die interessanteste Anwendung der Theorie der Hyperentartung darstellen. Sobald $N_0 \neq 0$ werden die Verhältnisse weniger übersichtlich. Es ist zunächst leicht einzusehen, daß bei konstanter Temperatur wachsendes N_0 erst die Hyperentartung aufhebt, und schließlich in das Gebiet der normalen Entartung hineinführt. Im folgenden wollen wir uns auf das Gebiet sehr hoher Temperaturen beschränken, und dabei zeigen, daß bei festem N_0 und wachsender Temperatur die Eigenschaften des Elektronengases in die des Neutralgases übergehen, — was

nicht verwunderlich ist, da bei hohen Temperaturen die durch Paarbildung entstandenen Elektronen die ursprünglich vorhandenen bei weitem überwiegen.

Zunächst sei noch eine Vorbemerkung eingeschaltet: N_0 tritt im folgenden, wie zu erwarten, immer in der Verbindung $N_0/V = v$ auf. Es ist zweckmäßig, diese Größe auf die etwas anschaulichere Gesamtdichte der Materie ρ zurückzuführen. Dazu muß man berücksichtigen, daß ja die Materie als Ganzes im allgemeinen elektrisch neutral ist, und deshalb durch die Anwesenheit von N_0 Elektronen zugleich auch die einer entsprechenden Anzahl von Atomkernen bedingt ist. (Selbstverständlich kann man bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen alle Atome als vollständig in Atomkerne und Elektronen dissoziiert betrachten.) Sei nun x_i der Bruchteil der Kernart i mit dem Molgewicht M_i und der Ordnungszahl z_i , so ist

$$v = \rho \cdot N_L \cdot \sum x_i \frac{z_i}{M_i} = Z_{\text{eff}} \cdot N_L \cdot \rho. \quad (20)$$

Dabei ist N_L die Loschmidtsche Zahl. Z_{eff} hängt von der Zusammensetzung der Materie ab, kann aber nur in engen Grenzen schwanken. Für reinen Wasserstoff ist $Z_{\text{eff}} = 1$, für schwerere Kerne $= 2$.

Wir wollen nun daran gehen, den Einfluß des Elektronenüberschusses N_0 auf die Zustandsgleichung des hyperentarteten Elektronengases zu untersuchen. Um die Sache zu vereinfachen, beschränken wir uns dabei von vornherein auf so hohe Temperaturen, daß wir $\tau \sim 0$ und $e^{-\tau} \sim 1$ setzen können. Wir haben dann zunächst $q(T, z)$ unter diesen Voraussetzungen zu berechnen. Es ist

$$q(T, z) = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} z \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + z} = \frac{2k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^3 \zeta_3(z)$$

und demzufolge nach (7') und (20)

$$\frac{\pi^2 c^3 \hbar^3 N_L}{2k^3} Z_{\text{eff}} \cdot \frac{\rho}{T^3} = \frac{\rho^*}{T^3} = \zeta_3(\eta) - \zeta_3\left(\frac{1}{\eta}\right).$$

Wenn $\rho^*/T^3 < 1$ muß also $\eta \sim 1$ sein. Wir setzen $\eta = 1 + \epsilon$ und finden unter Berücksichtigung von Gleichung (5) des Anhangs, wenn wir in bezug auf ρ^*/T^3 in erster Näherung rechnen

$$\begin{aligned} \frac{\rho^*}{T^3} &= 2 \zeta_2 \epsilon = \frac{\pi^2}{6} \epsilon \\ \eta &= 1 + \frac{6}{\pi^2} \frac{\rho^*}{T^3}. \end{aligned} \quad (21)$$

Es gilt also, wie behauptet, $\eta \rightarrow 1$ für $T \rightarrow \infty$. Gleichzeitig haben wir als Bedingung für die Hyperentartung

$$\frac{\rho^*}{T^3} = \frac{\rho}{T^3} \cdot Z_{\text{eff}} \cdot 3,57 \cdot 10^{22} < 1. \quad (22)$$

Jetzt kann nach (8') unter Verwendung von (14) die freie Energie berechnet werden.

$$\begin{aligned} F &= N_0 kT \ln \eta - \frac{2k^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^4 \left[\zeta_4(\eta) + \zeta_4\left(\frac{1}{\eta}\right) \right] \\ F &= N_0 kT \cdot \frac{6}{\pi^2} \frac{\rho^*}{T^3} - \frac{1}{3} \sigma' T^4 V. \end{aligned} \quad (23)$$

Man sieht, daß mit $T \rightarrow \infty$ (23) in (15) übergeht. Noch besser läßt sich die Bedeutung von (23) verstehen, wenn man die Zustandsgleichung berechnet. Es

ergibt sich

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{3} \sigma' T^4 + \frac{N_0 k T}{V} \cdot \frac{6}{\pi^2} \frac{e^*}{T^3}. \quad (24)$$

Hier ist der erste Summand rechts ohne weiteres klar, es ist der Druck des Neutralgases. Der zweite Summand wäre dann den Überschußelektronen zuzuschreiben. Er hat auch die Form der Gasgleichung, nur ist er um den Faktor $\frac{6}{\pi^2} \frac{e^*}{T^3}$ kleiner. Das heißt aber, daß die Elektronen in das Gebiet der Hyperentartung hineingedrückt werden. Da dieser „Zug“ nur auf die Elektronen und nicht auch auf die Atomkerne wirkt, müssen also Temperaturunterschiede zur Ausbildung von freien Ladungen führen.

5. Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die Ladung der Elektronen nur insoweit berücksichtigt, als die Erfüllung der Neutralitätsbedingung gefordert wurde. Von der potentiellen Energie zwischen Elektronen und Positronen wurde dabei zunächst abgesehen. Es soll noch kurz gezeigt werden, daß dadurch ein völlig unbedeutender Faktor entsteht.

Wir zeigen das am einfachsten am Neutralgas bei sehr hohen Temperaturen. Dann können wir mit einer Maxwell'schen Energieverteilung rechnen und folglich den Beitrag der Coulomb-Energie zur freien Energie, ΔF_C , einfach aus der Debyeschen Theorie der Elektrolyte übernehmen. Er ergibt sich zu *)

$$\Delta F_C = - \frac{4 \sqrt{2} \pi}{3} \frac{e^2}{k^{1/2}} \frac{n^{3/2}}{T^{1/2}} V, \quad (25)$$

wobei n die Anzahl der Elektronen pro cm^3 ist. Aus (9) und (7') ergibt sich für n :

$$n = \frac{1}{V} z \cdot \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + z}; \quad z = \eta e^{-mc^2/kT}.$$

Für das Neutralgas ist $\eta = 1$, und da wir $kT \gg mc^2$ voraussetzen wollen, kann auch $z = 1$ gesetzt werden. g ist aus (12') zu entnehmen, wobei wir uns auf das erste Glied beschränken können. Damit kommt⁷⁾

$$n \sim \frac{1}{(\pi c \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + 1} = \left(\frac{kT}{\pi c \hbar} \right)^3 6 \cdot \zeta_3(1). \quad (26)$$

[Dabei ist $\zeta_3 = 0,9$ nach Gl. (3) des Anhangs.]

Zusammen mit (25) ergibt sich dann:

$$\Delta F_C = - \frac{120 (12 \zeta_3)^{1/2}}{7 \pi^6} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{3} \sigma' V T^4. \quad (27)$$

Der Vergleich mit (25) zeigt, daß ΔF_C zur freien Energie F ohne Coulomb-Wechselwirkung in einem von der Temperatur unabhängigen Verhältnis steht. Dieses ist gegeben durch die beiden ersten Faktoren in (27) rechts, von denen der erste eine Zahl von der Größenordnung 1 und der zweite eine negative Potenz der Feinstrukturkonstanten ist. Daß diese hier mit auftritt, ist natürlich nicht zu

*) vgl. Falkenhagen, Elektrolyte. Leipzig 1932, S. 114 u. 101 (ΔF_C ist dort mit W bezeichnet).

⁷⁾ Entgegen der Angabe von Heitler, vgl. Fußnote 2.

verwundern. Ausgerechnet ergibt sich

$$(24) \quad \frac{F_e}{F} = 3,95 \cdot 10^{-4}.$$

Die Coulomb-Energie führt also nur zu einer völlig belanglosen Korrektur.

Anhang

Entwicklung von $\zeta_s(x) = \frac{x}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{t^{s-1}}{e^t + x} dt$ in der Umgebung von $x = 1$.

Das angeschriebene Integral kommt in der Quantenstatistik häufig vor, und weist eine gewisse Verwandtschaft zur Riemannschen Zetafunktion $\zeta(s)$ auf, wie man sofort aus der für $|x| < 1$ gültigen Entwicklung

$$\zeta_s(x) = \frac{x}{\Gamma(s)} \int_0^\infty t^{s-1} e^{-t} \left\{ \sum_{n=0}^\infty (-x)^n e^{-nt} \right\} dt = - \sum_{n=1}^\infty \frac{(-x)^n}{n^s} \quad (1)$$

erkennt. Wie schon bemerkt, konvergiert die Reihe nur für $|x| < 1$, da $\zeta_s(x)$ an der Stelle $x = -1$ eine ziemlich komplizierte Singularität (Verzweigungspunkt) besitzt^{a)}. Andererseits gilt zunächst

$$\zeta_s(-1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} = \zeta(s) \quad (2)$$

$$\zeta_s = \zeta_s(1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1}}{n^s} = (1 - 2^{1-s}) \zeta(s). \quad (3)$$

Die letzte Gleichung wird unbestimmt für $s = 1$. Durch Grenzübergang unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $\zeta(s)$ für $s \rightarrow 1$ wie $-(1-s)^{-1}$ nach Unendlich geht, findet man

$$\zeta_1 = \ln 2. \quad (3')$$

Werte von ζ_n für ganzzahliges n

n	1	2	3	4	$2m$
ζ_n	$\ln 2 = 0,693$	$\frac{\pi^2}{12} = 0,804$	0,90	$\frac{7\pi^4}{8,90} = 0,926$	$\frac{2^{2m-1} - 1}{(2n)!} \pi^{2n} B_n$

Die Reihe (1) ist für kleine x sehr bequem. Wir brauchen für das folgende dagegen das Verhalten von $\zeta_s(x)$ in der Nähe von $x = 1$. Wir differenzieren (1) auf beiden Seiten und erhalten

$$(27) \quad \frac{d}{dx} \zeta_s(x) = \frac{1}{x} \zeta_{s-1}(x). \quad (4)$$

Bekanntlich gilt eine solche Funktionalgleichung auch außerhalb des Konvergenzkreises der Reihe. Übrigens hätte man sie auch unmittelbar aus der Integraldarstellung durch partielle Integration bekommen können. Differenziert man in (4) nochmals, so kommt

$$\zeta_s''(x) = x^{-2} [\zeta_{s-2}(x) - \zeta_{s-1}(x)]. \quad (4')$$

Um die gesuchte Entwicklung von $\zeta_s(x)$ in der Nähe von $x = 1$ zu bekommen,

^{a)} Vgl. E. Lindelöf, Calcul des Résidues, Paris (1905), S. 140.

entwickeln wir jetzt in eine Tylorsche Reihe nach $x-1$:

$$\begin{aligned}\zeta_s(x) &= \zeta_s(1) + \zeta'_s(1)(x-1) + \frac{1}{2}\zeta''_s(1)(x-1)^2 + \dots \\ &= \zeta_s + \zeta_{s-1}(x-1) + \frac{1}{2}[\zeta_{s-2} - \zeta_{s-1}](x-1)^2.\end{aligned}\quad (5)$$

Die weiteren Glieder der Entwicklung brauchen wir nicht.

Zur Vervollständigung seien noch einige Angaben über die höheren Ableitungen von $\zeta_s(x)$ gemacht. Man kann sei natürlich durch wiederholte Anwendung von (4) schrittweise berechnen. Bequemer ist folgendes Verfahren: Man setzt zunächst einmal an

$$x^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \zeta_s(x) = \sum_{k=1}^n a_{n,k} \zeta_{s-k}(x) \quad (6)$$

und überzeugt sich leicht, daß $a_{n,n} = 1$. Wendet man auf beide Seiten den Operator $x \frac{\partial}{\partial x}$ an, und macht von (6) und (4) Gebrauch, so bekommt man für die $a_{n,k}$ die Rekursionsformeln

$$n a_{n,1} + a_{n+1,1} = 0 \quad (7, 1)$$

$$n a_{n,k} + a_{n+1,k} = a_{n,k+1} \quad k = 2, 3 \dots n-1. \quad (7, 2)$$

(7, 1) wird zusammen mit der „Anfangsbedingung“ $a_{1,1} = 1$ befriedigt durch

$$a_{n,1} = (-1)^{n-1} (n-1).$$

Dann kann man mittelst (7, 2) die übrigen Koeffizienten der Reihe nach berechnen, indem man von der nunmehr bekannten Reihe für $k=1$ ausgeht, und schrittweise die Reihen für $k=2, 3$, usw. berechnet. Für die niedrigsten Ableitungen sind die Koeffizienten durch das folgende Schema gegeben

$k =$	1	2	3	4	$k =$	1	2	3	4
$n = 1$	1				$n = 3$	2	-3	1	
$n = 2$	-1	1			$n = 4$	-6	11	-6	1

Für hohe Werte von n kann man $\zeta_s^{(n)}(x)$ abschätzen, indem man unter dem Integral differenziert:

$$\Gamma(s) \zeta_s^{(n)}(1) = (-1)^n n! \int_0^\infty \frac{t^{s-1} e^t}{(e^t + 1)^{n+1}} dt.$$

Führt man $e^t + 1$ als neue Integrationsvariable ein, so findet man leicht, daß

$$\Gamma(s) |\zeta_s^{(n)}(1)| < \frac{n! 2^{s-1}}{n-s-1} 2^{-n}.$$

Daraus folgt, daß die Entwicklung (5) für $|x| < 2$ konvergiert. Der Konvergenzbereich ist also wieder durch die Singularität bei $x = -1$ bestimmt.

Göttingen, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1947.)

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74

für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B

für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer

Verlage G. m. b. H.), Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 42 03 97

(1) Paul Dünhaupt, Köthen L 111

Lizenz-Nr. 88 / G. N. 84